

UNIVERSITÉ DE SHERBROOKE
Faculté de génie
Département de génie électrique et de génie informatique

FRAGILISATION DES BRASURES D'INTERCONNEXIONS POUR LA REPRISE DE PUCES MICROÉLECTRONIQUES

Thèse de doctorat
Spécialité : Génie électrique

Yolande Elodie NGUENA DONGMO

MEMBRES DU JURY

David DANOVITCH

Directeur

Julien SYLVESTRE

Codirecteur

Dominique DROUIN

Évaluateur

Hélène FREMONT

Évaluatrice

Richard LANGLOIS

Évaluateur

*À la mémoire de mon père, **Fidèle NGUENA***

RÉSUMÉ

Avec l'avènement des nouvelles technologies et la demande croissante en équipements toujours plus performants, on assiste de plus en plus à la miniaturisation et la complexification des dispositifs microélectroniques (lois de *Moore*). Cette miniaturisation passe par l'optimisation des modes d'assemblages de composants permettant la densification et l'intégration de puces de fonctionnalités diverses dans un même module. Toutefois, la complexité de ces dispositifs – dits d'intégration hétérogène – introduit un réel besoin d'un procédé de reprise de puces pour la réparation de potentielles défauts induites lors de leur assemblage. Les procédés actuels de reprise de puces microélectroniques utilisent des méthodes thermiques pour ramollir ($\sim 200^{\circ}\text{C}$) les brasures d'interconnexions afin de retirer la puce défectueuse, et ce au risque d'endommager le substrat organique thermosensible ou les bonnes puces adjacentes. De plus, ces procédés traditionnels ont montré leurs limites lorsqu'il s'agit de puces à interconnexions à pas fins où les interconnexions possèdent une plus grande quantité de composés intermétalliques (IMC) ayant un point de fusion très élevé ($\sim 400^{\circ}\text{C}$). Il devient donc important de mettre sur pied des procédés alternatifs de reprises de puces défectueuses qui seraient compatibles avec les nouvelles générations de puces microélectroniques à densité élevée d'interconnexions (ex. interconnexions à pas fins ou ultrafins).

À cette fin, cette thèse développe une nouvelle méthode de séparation de brasures d'interconnexions à plus faible température ($< 100^{\circ}\text{C}$) qui exploite un des modes de défaillance connus des métaux solides (la fragilisation par métal liquide (FML)) pour faciliter le retrait de la puce défectueuse. La FML est le phénomène qui définit la perte de ductilité (ou une dégradation des propriétés mécaniques) d'un métal solide lorsqu'il est au contact d'un métal liquide donné. Les résultats obtenus dans cette thèse ont permis de confirmer la fragilisation de l'alliage de brasure étain-argent-cuivre (SAC) par le gallium (Ga) liquide, et une analyse complète de l'évolution de la microstructure des brasures SAC a permis d'établir le modèle de fragilisation en présence. La cinétique de diffusion du Ga liquide dans les brasures d'interconnexions a été établie et s'est avérée être en accord avec les mécanismes de fragilisation mis en jeu lors de l'exposition des brasures d'interconnexions au Ga liquide. De plus, la particularité des puces *Flip-Chip* – où les brasures sont inaccessibles individuellement et confinées dans un gap – a motivé la création d'émulsions à base de Ga liquide. L'optimisation de l'action capillaire du Ga liquide dans le gap et de son adhérence sur la surface des brasures a permis d'effectuer avec succès le retrait d'une puce *Flip-Chip* avec une réduction (de plus de 50%) de sa résistance mécanique et aucun résidu de Ga restant sur le module. Une étude préliminaire de l'action du Ga liquide sur les métallisations sous-jacentes des brasures a permis de démontrer le risque minimal de la méthode sur la fiabilité du module final (pour des substrats avec contacts en cuivre renforcé d'une finition de surface au nickel). Finalement, les résultats présentés dans cette thèse démontrent la faisabilité de l'utilisation de la fragilisation des brasures d'interconnexions comme base d'un nouveau procédé de reprise de puces microélectroniques à faible température.

Mots-clés : *Reprise (rework) microélectronique, puces Flip-Chip, alliages de brasures à base d'étain, composés intermétalliques (IMC), gallium liquide, fragilisation par métal liquide (FML), diffusion, émulsions.*

REMERCIEMENTS

Je tiens premièrement à adresser mes remerciements à mon directeur de thèse David Danovitch, qui m'a donné l'opportunité de réaliser ce projet de recherche. J'ai pu apprendre de sa grande expérience dans le domaine de l'encapsulation microélectronique. Je tiens à lui exprimer ma gratitude pour son encadrement, ses apprentissages et son soutien durant toutes ces années de thèse. Je remercie également mon co-directeur de thèse Julien Sylvestre et les membres de mon comité d'encadrement Dominique Drouin et Serge Charlebois, pour leurs conseils, supports et encouragements, et Hélène Fremont pour avoir accepté d'évaluer ma thèse. Je tiens aussi à remercier tous les acteurs de la "Chaire de recherche industrielle CRSNG-IBM Canada en encapsulation microélectronique pour l'échelonnement de la performance" qui ont permis le financement de ma thèse et en particulier nos partenaires industriels IBM Canada Ldté et le centre de collaboration C2MI, pour leur accueil dans leur laboratoire de recherche. Mes remerciements vont spécialement à Richard Langlois, Serge Martel, Christian Bergeron, Edgar Tremblay, Pierre Beaulieu, et Valérie Oberson qui ont participé activement aux réflexions et soutiens techniques pour ce projet de recherche.

Je remercie l'Université de Sherbrooke et la faculté de Génie pour les structures d'accueil et support aux étudiants dont j'ai eu la chance de bénéficier durant mes années de thèse. Je remercie particulièrement la grande communauté de mon laboratoire de recherche, le 3IT, pour son accueil et son encadrement. Mes remerciements vont au directeur du 3IT Richard Arès, les professeurs, les professionnels de recherches, techniciens de laboratoires et collègues du laboratoire pour leur encouragement, soutien, aide; spécialement à Malak Kanso, Artur Turala, Pierre Langlois, René Labrecque, Etienne Paradis, Marie-Josée Gour, Denis Pellé, Etienne Léveillé, Stéphane Morin, Charles Bertrand, Caroline Paulin, Etienne Grondin, et Laurence Convert; mais aussi à mes anciens et nouveaux collègues de laboratoire Salwa, Maxime, Vincent, Aurore, Emmanuel, Alex et Assane.

Enfin, je souhaite dire un grand merci à ma famille et ami(e)s et pour leur soutien indéfectible durant toutes ces années de thèse. Je pense à Jeff, Josée, Clovis, Marius, Ingrid, Diane, Rebecca, Stéphane, Arielle, Yolande, Philomène et Fatima. Merci à tous ceux qui de près ou de loin ont contribué à l'aboutissement de cette thèse et que j'aurais oublié de citer ici.

J'ai gardé la fin pour celle qui a une place spéciale dans mon cœur, ma mère, Micheline Nguena. Merci pour tes conseils, ton soutien et ton amour inconditionnel.

TABLE DES MATIÈRES

RÉSUMÉ.....	i
REMERCIEMENTS	iii
TABLE DES MATIÈRES.....	v
LISTE DES FIGURES	vii
LISTE DES TABLEAUX	xiii
LEXIQUE.....	xv
LISTE DES ACRONYMES.....	xvii
CHAPITRE 1 – Introduction.....	19
1.1 Mise en contexte.....	21
1.1.1 <i>L'encapsulation microélectronique</i>	21
1.1.2 <i>La technologie Flip-Chip</i>	22
1.1.3 <i>Les alliages de brasures SAC</i>	24
1.2 Problématique du projet de recherche	26
1.2.1 <i>Le Rework : définition et importance</i>	26
1.2.2 <i>Les défis actuels du rework</i>	28
1.3 Définition du projet de recherche	29
1.3.1 <i>Approche retenue : La fragilisation des brasures d'interconnexions</i>	30
1.3.2 <i>Hypothèses proposées</i>	31
1.4 Originalité et contributions du projet de recherche	32
CHAPITRE 2 – État de l'art.....	33
2.1 Généralités sur l'endommagement de matériaux	34
2.2 Fragilisation par métal liquide (FML).....	34
2.2.1 <i>Définition et spécificité de la FML</i>	34
2.2.2 <i>La FML au gallium</i>	39
2.3 Modèles et mécanismes de la FML	41
2.3.1 <i>Modèle basé sur la réduction de l'énergie de surface du MS</i>	43
2.3.2 <i>Modèle basé sur la réduction des forces cohésives dans le MS</i>	43
2.3.3 <i>Modèle basé sur l'émission des dislocations dans le MS</i>	44
2.3.4 <i>Modèle basé sur la pénétration du ML aux joints de grains du MS</i>	45
2.3.5 <i>Modèle basé sur la dissolution du MS dans le ML</i>	46
2.3.6 <i>Autres modèles de la FML</i>	47
2.4 Aspects quantitatifs de la FML.....	48
2.5 La FML dans un procédé de <i>rework</i> microélectronique.....	49
2.5.1 <i>Utilisations bénéfiques de la FML et méthodes d'application du ML</i>	49
2.5.2 <i>Fiabilité du module final après la FML</i>	50
2.6 Conclusion.....	52
CHAPITRE 3 – Gallium Liquid Metal Embrittlement of Tin-based Solder Alloys	53
3.1 Avant-propos	54
3.2 Article	55
3.2.1 <i>Abstract</i>	55
3.2.2 <i>Introduction</i>	55
3.2.3 <i>Experimental procedure and methodology</i>	56
3.2.4 <i>Results and Discussion</i>	57
3.2.5 <i>Conclusion</i>	72

3.2.6	<i>Acknowledgments</i>	72
CHAPITRE 4 – A kinetic study of liquid gallium diffusion in a tin based solder alloy and its role in solder embrittlement		73
4.1	Avant-propos	74
4.2	Article	75
4.2.1	<i>Abstract</i>	75
4.2.2	<i>Introduction</i>	75
4.2.3	<i>Materials and Methods</i>	76
4.2.4	<i>Results</i>	77
4.2.5	<i>Discussion</i>	84
4.2.6	<i>Conclusion</i>	87
4.2.7	<i>Acknowledgments</i>	87
CHAPITRE 5 – Utilisation de la fragilisation de brasures d'interconnexions au gallium liquide pour le retrait d'une puce retournée		89
5.1	Introduction	90
5.2	Matériels et méthodes	90
5.2.1	<i>Matériels</i>	90
5.2.2	<i>Méthode d'exposition des brasures d'interconnexions</i>	91
5.3	Résultats et discussion	93
5.3.1	<i>Exposition d'une matrice de brasures d'interconnexions au Ga liquide pur</i>	93
5.3.2	<i>Création et caractérisation d'émulsions à base de Ga liquide</i>	95
5.3.2.a	<i>Création d'émulsions par la microfluidique</i>	98
5.3.2.b	<i>Création d'émulsions par la sonication</i>	103
5.3.2.c	<i>Choix de la méthode de création des émulsions</i>	107
5.2.3	<i>Exposition d'une matrice de brasures d'interconnexions au Ga liquide en émulsion</i> 108	
5.3.2.d	<i>Optimisation de la méthode d'exposition</i>	111
5.3.3	<i>Effet du Ga sur la fiabilité du module final après la FML</i>	114
5.3.3.a	<i>Action du gallium liquide sur les IMC Cu_6Sn_5</i>	115
5.3.3.b	<i>Action du gallium liquide sur les IMC $(Cu,Ni)_6Sn_5$</i>	118
5.4	Conclusion	120
CHAPITRE 6 – Conclusion générale		121
6.1	Synthèse des résultats et contributions des travaux	122
6.2	Perspectives et proposition de futurs travaux	124
ANNEXE A : Utilisation de la microfluidique pour la génération de gouttelettes de Ga liquide		125
ANNEXE B : Étapes de fabrication des dispositifs microfluidiques		129
RÉFÉRENCES		133

LISTE DES FIGURES

Figure 1.1: Lois de Moore [1].	20
Figure 1.2: (a) Hiérarchie des assemblages électroniques et (b) illustration de différents niveaux d'encapsulation appliqué dans le domaine de l'électronique automobile [3].	21
Figure 1.3: (a) Exemple de modules d'intégration 2D, 2.5D & 3D; et (b) différents types d'interconnexions permettant de former des modules du 1 ^{er} niveau d'encapsulation [4].	22
Figure 1.4: Procédé de formation d'un module Flip-Chip.	23
Figure 1.5: (a) Image MEB en coupe d'un joint de brasure SAC305 et (b) image en lumière optique polarisée d'une brasure commerciale SAC308 [12].	25
Figure 1.6: (a) Exemple d'un modèle de simulation de test pour un module MCM [14], et (b) exemples de modes de défaillances pour un module Flip-Chip [3].	27
Figure 1.7: Exemple de procédé de rework thermique pour un module Flip-Chip MCM.	27
Figure 1.8: Modules Flip-Chip MCM (a) à 7 puces avec substrat en céramique et (b) à 4 puces avec substrat laminé [17].	28
Figure 1.9: Images MEB en coupe de brasures Sn-Ag à pas fins avec pilier en cuivre. Références (a) [19] et (b) [21].	29
Figure 2.1: Fissuration causée par la fragilisation (a) du laiton 70-30 (CuZn_{30}) [26] et (b) de l'alliage Al-Mg 5083 [34] par le mercure liquide.	35
Figure 2.2: Diagrammes de phases binaires des couples (a) Ga-Sn et (b) Li-Al [39].	36
Figure 2.3: Diagrammes de phases binaires des couples (a) Ga-Al et (b) Cu-Ni [39].	37
Figure 2.4: (a) Image d'un texte conducteur écrit sur du papier à l'aide d'une encre de GaIn_{10} liquide [59], et (b) image d'une antenne flexible formée par injection de EGaIn liquide dans une résine transparente [52].	40
Figure 2.5: Courbes contrainte-déformation (a) de l'Al pur dans différentes solutions de Hg liquide [75] et (b) du Cu exposé à différents alliages de Pb-Bi liquide [26].	42
Figure 2.6: Faciès de rupture (a) du laiton CZ106 [36] et (b) de l'alliage Al-Mg 5083-0 [34] fragilisés par le Ga liquide.	42
Figure 2.7: (a) Illustration du déplacement d'un atome du ML adsorbé dans la pointe de fissure du MS du modèle AIRC [80], et (b) image de la surface de rupture de l'alliage AL-Zn-Mg exposé au Ga liquide à gauche (rupture fragile par clivage) et dans l'air à droite (rupture ductile) [29].	44
Figure 2.8: (a) Illustration de la propagation d'une fissure dans le modèle AIDE, et (b) image d'une fissure dans un monocristal d'Al fragilisé par l'alliage Bi-Pb-Sn-In-Cd liquide à 60°C [83].	45
Figure 2.9: (a) Comparaison des propagations de fissures dans l'air et dans l'environnement du modèle GBP de la FML [80], et (b) exemple de pénétration du Bi liquide le long d'un joint de grain de Cu polycristallin [77].	46
Figure 2.10: (a) & (b) Illustrations de la forme d'une fissure dans le modèle SADD [90], et (c) exemple de sillon causé par la dissolution du Cu dans le Bi liquide [77].	47
Figure 2.11: Illustration de fissurations intergranulaires dans le Ni polycristallin suite à une exposition au Bi liquide à 700°C pendant 1 heure [92].	48

Figure 2.12: (a) Application manuelle du Ga liquide sur dans joints en Al et retrait du composant [27], et (b) illustration de l'exposition des joints d'une puce Flip-Chip par écoulement du Ga liquide dans le gap entre la puce et le substrat. 50

Figure 2.13: Image d'une brasure SAC en coupe transversale. 51

Figure 3.1: Optical images of (a) reference SAC305 solder balls and (b) exposed SAC305 solder balls (15min at 90°C) after liquid Ga excess removal. 57

Figure 3.2: Effects of exposure time and temperature on the maximum shear strength for a group of SAC305 solder balls (the dots and error bars represent the mean and standard deviation of the maximum shear strength for a population of eight solder balls). 58

Figure 3.3: Optical images of (a) reference SAC305 solder balls and SAC305 solder balls during exposure with (b) low volume of Ga (thin layer of Ga), (c) nominal volume of Ga (less than 1:4 in Ga:solder volume ratio) and (d) high volume of Ga (about 1:2 in Ga:solder volume ratio). 58

Figure 3.4: Effects of the quantity of liquid Ga used on the maximum shear strength for three SAC305 balls tested at 110°C for 45min (rupture at 12.43N for the reference ball, 8.31N for the one side exposed ball and 4.31N for the 4 sides exposed ball). 59

Figure 3.5: Optical images of SAC305 solder balls (a) exposed to a very large amount of liquid Ga (more than 2:1 in Ga/solder volume ratio) then (b) after 15 minutes at 110°C followed by liquid Ga removal, where total disintegration of the solder is observed. 59

Figure 3.6: SEM pictures on surfaces of sheared SAC305 solder balls sites for: (a) unexposed solder balls (rupture at 11.7 N), (b) balls exposed to liquid Ga at 90°C for 15min (rupture at 8.5 N) , and (c) 90°C for 60min (rupture at 6 N). 60

Figure 3.7: Cross-sectional SEM images and corresponding EDX mapping of (a) unexposed reference SAC305 solder ball and exposed SAC305 solder balls for (b) 70°C-15min, (c) 110°C-15min, (d) 110°C-45min respectively. 61

Figure 3.8: Cross-sectional grain boundary SEM and EBSD images for (a) & (b) unexposed reference SAC305 solder balls, and for exposed SAC305 solder balls for (c) 70°C-15min, (d) 70°C-45min, (e) 110°C-15min and (f) 110°C-45min respectively. 61

Figure 3.9: Local misorientations (dislocations) maps of cross-sectional EBSD images for (a) & (b) unexposed reference balls and for exposed SAC305 solder balls for (c) 70°C-15min and (d) 110°C-45min respectively. 62

Figure 3.10: Misorientation angle histograms for (a) unexposed reference SAC305 solder balls (for different reference solder balls microstructures) and exposed SAC305 solder balls for (b) 70°C-15min & 70°C-45min, and (c) 110°C-15min & 110°C-45min respectively. 63

Figure 3.11: Misorientation angle histograms for a partially exposed SAC305 solder ball with a little quantity of Ga on top of the ball at room temperature. (The different histograms represent (i) the entire solder ball and the exposed solder region at (ii) low magnification and (iii) high magnification respectively. The insert shows the corresponding EBSD scans). 64

Figure 3.12: EBSD scans of recrystallization rates of (a) unexposed reference SAC305 solder ball and exposed SAC305 solder balls for (b) 70°C-15min, (c) 110°C-15min and (d) 110°C-45min respectively (recrystallized grains in blue, sub-structured grains in yellow and deformed grains in red). 65

Figure 3.13: SEM images of (a) reference pure Sn solder wire and (b) exposed pure Sn solder wire for 3min at 100°C. 65

Figure 3.14: Cross-sectional SEM images and corresponding EDX mappings and EBSD scans of (a) reference pure Sn solder wire and (b) exposed pure Sn solder wire at room temperature.	66
Figure 3.15: Ga penetration evolution after (a) & (b) 30min and (c) & (d) 3 days of exposure at room temperature. The different identified zones in (d) stand for: (I) an unexposed zone, (II) a crack propagation zone, (III) a zone with solder microstructure changes, and (IV) and an atomic inter-diffusion zone.....	67
Figure 3.16: Cross-sectional SEM images in high magnification of (a) unexposed reference SAC305 solder ball and exposed SAC305 solder balls for (b) 70°C-45min, (c) 110°C-15min and (d) 110°C-45min respectively.....	69
Figure 3.17: Cross-sectional SEM pictures of exposed solders showing Ga penetration evolution 4 months (a) after first Ga exposure, (b) after a second addition of liquid Ga, (c) and following 4 days of exposure to the additional liquid Ga- all at room temperature.	70
Figure 3.18: SEM pictures of different stages of the SAC305 solders embrittlement by liquid Ga after Ga diffusion: (a) recrystallization, (b) beginning of disintegration, and (c) beginning of dissolution.....	71
Figure 4.1: Optical image of a 1000 nm thick SAC305 film during Ga diffusion at 30°C after (a) 30 min and (b) 24h30min of exposure.	77
Figure 4.2: Cross-sectional SEM image of SAC305 BGA solder after (a) 30 min and (b) 3 days of liquid Ga exposure at room temperature.	78
Figure 4.3: Cross-sectional SEM images (left), grain boundaries scans (center) and corresponding Ga EDX mapping (right) of (a) a reference SAC305 BGA solder and SAC305 BGA solders exposed for 15 min at room temperature to (b) 1 mg, (c) 2 mg and (d) 5 mg of Ga respectively.....	78
Figure 4.4: SEM image of a 450 nm SAC305 thin film exposed to liquid Ga showing (a) Ga diffusion progression and (b) a diffusion front region after a few days of exposure at room temperature.	79
Figure 4.5: SEM image of Ga diffusion progression on a 450 nm SAC305 thin film showing two distinct regions, without Ga (left) and with Ga (right), and their corresponding EDS analysis.	80
Figure 4.6: SEM images and corresponding binary images of (a) & (d) 200 nm, (b) & (e) 400 nm and (c) & (f) 1000 nm SAC305 thin films. The red dotted lines indicated some diffusion paths.....	81
Figure 4.7: Evolution of Ga diffusion length as a function of time and temperature of exposure for the 1000 nm SAC305 thin film; multiple panels are used to account for shorter diffusion times at higher temperatures.....	82
Figure 4.8: Temperature dependence of the diffusivity for the Ga diffusion in SAC305 thin films for different film thicknesses.....	83
Figure 4.9: Cross-sectional SEM images of etched SAC305 solder (a) & (c) unexposed and (b) & (d) exposed to liquid Ga after 2 weeks at room temperature; e EDX counts for regions I, II, III and IV.	86

Figure 5.1: Images MEB de la vue en coupe/transversale de modules Flip Chip avec interconnexions C4 standards (a) et interconnexions à pas fins (b). (Les figures insérées montrent les vues de dessus des modules correspondants).	91
Figure 5.2: (a) Différents modes de rupture possibles pour une brasure non fragilisée [176], (b) montage expérimental des tests de cisaillement de puces utilisé dans ce travail, et (c) rupture des brasures après cisaillement de la puce.....	92
Figure 5.3: Images de tests d'expositions de puces à interconnexions standards C4 par le Ga liquide pur (a) sans action externe et (b) avec l'aide d'une succion par le vide.	93
Figure 5.4: Images MEB des brasures résiduelles après le retrait (a) d'une puce de référence non exposée, et (b) d'une puce exposée au Ga liquide.	94
Figure 5.5: Forces de cisaillement de puces exposées en fonction de la quantité de Ga liquide qui a pénétré dans le gap; les inserts montrent les matrices de brasures après rupture.....	95
Figure 5.6: (a) Schéma des dispositifs à focalisation d'écoulements utilisés dans ce travail et (b) Image du dispositif microfluidique pendant la génération des gouttelettes.	98
Figure 5.7: Images d'émulsions solder flux A_ Ga liquide 30 minutes après leur création par (a) & (b) la microfluidique et (c) & (d) mixage manuel.	99
Figure 5.8 : Comparaison de la stabilité des émulsions (a) solder flux B-Ga et (b) eau+5wt%PVA-Ga créées dans ce travail; avec les émulsions (c) Glycérol-0.1wt%PVA_ML [199] et (d) eau+20wt%glycérol+5wt%SDS_ML [198] de la littérature.....	100
Figure 5.9: (a) Régimes d'écoulements typiques : (i) fil, (ii) jet, (iii) goutte, (iv) tube, et (v) déplacement visqueux [204], (b) schéma récapitulatif des configurations obtenues dans ce travail en fonction des débits volumiques des phases et (c) graphique des différents débits utilisés dans le régime de gouttes pour différentes phases continues.	101
Figure 5.10: (a) Image du montage expérimental utilisé dans ce travail et (b) étapes de fabrication des émulsions par la méthode de sonication.	104
Figure 5.11 : Images d'émulsions solder flux B-Ga obtenue par la méthode de sonication (a) avant et (b) après évaporation de la phase continue ($\phi = 0,8$ et $t = 1$ min).	105
Figure 5.12: Images des émulsions eau:glycérol-Ga (1 jour après leur création) pour un ratio eau :glycérol de (a) 2 :1, (b) 1 :1, (c) 1 :2 ($\phi = 0,14$ et $t = 1$ min).....	106
Figure 5.13: Images des émulsions obtenues avec la méthode de sonication : émulsions eau:glycérol-Ga pour un ratio eau:glycérol de (a) 2 :1, (b) 1 :1 ($\phi = 0,14$ et $t = 1$ min); et émulsions glycérol-Ga différentes concentrations de Ga de (c) 0,14 ($t = 1$ min) (d) 0,63 ($t = 5$ min).	107
Figure 5.14: Images de modules à interconnexions à pas fins (micro-C4) (a) après l'infiltration de l'émulsion glycérol-Ga ($\phi = 0,14$) dans le gap entre la puce et le substrat, (b) après le retrait de la puce grâce à un test de cisaillement et (c) après le lavage à l'eau pour retirer tous les résidus de Ga.	108
Figure 5.15: Images MEB de brasures résiduelles après le retrait d'une puce (a) de référence et (b) exposée à une émulsion glycérol-Ga ($\phi = 0,14$) pendant 30 min à 100°C.....	109
Figure 5.16: Images des émulsions glycérol-Ga obtenues pour différentes concentrations de Ga de (a) 14vol%, (b) 25vol%, (c) 52vol% et (d) 63vol%.....	110
Figure 5.17: Images MEB (a) de brasures résiduelles non lavées et (b) d'une émulsion glycérol_W-Ga.	111
Figure 5.18: (a) Illustration des étapes d'optimisation de la méthode d'exposition : (i) exposition de la brasure à l'émulsion IPA-Ga, (ii) évaporation de l'IPA, (iii) adhérence du Ga liquide avec (iv) fragilisation de la brasure; et (b) Images de microC4 (i) avant, (ii) & (iii) pendant et (iv) après la fragilisation au Ga liquide par la méthode d'exposition optimisée.	112

Figure 5.19: Forces de cisaillement et pourcentages de ruptures dans le volume des brasures exposées au Ga liquide par la méthode optimisée et pour différentes conditions de températures et temps d'exposition.....	113
Figure 5.20: Images MEB de brasures résiduelles (a) avant et (b) & (c) après exposition des émulsions IPA-Ga ($\phi = 0,14$) et 1%HCl.	113
Figure 5.21: Images MEB en coupe transversale de brasures d'interconnexions (a) C4 standard et (b) microC4.....	115
Figure 5.22: Images MEB en coupe transversale d'interfaces brasures/Cu (a) de référence et (b) après exposition au Ga liquide pur 2 semaines à température ambiante.	116
Figure 5.23: Images MEB en coupe transversale d'interfaces brasures/Cu (a) de référence et après exposition au Ga liquide pur à (b) 70°C-45min, (c) 110°C-15min et (d) 110°C-45min.	117
Figure 5.24: (a) Image MEB en coupe transversale et cartographies aux rayons X d'une d'interface brasures/Cu après exposition de la brasure au Ga liquide pur à 110°C-45min, et (b) évolution de la microstructure de la surface d'une plaque de Cu exposée au Ga liquide [74].	118
Figure 5.25: Image MEB en coupe transversale de microC4 exposée au Ga liquide pur à 100°C-15min.	119
Figure 5.26: Images de contacts Au/Ni/Cu (a) & (b) de référence, (c) pendant et (d) & (e) après exposition prolongée au Ga liquide pur à 150°C-1000h.	119
Figure 5.27: Image MEB en coupe transversale d'un contact Au/Ni/Cu (a) de référence et (b) exposé au Ga liquide pur à 150°C-1000h.	120
Figure A.1: Schéma typique de fabrication des dispositifs microfluidiques [246] et images des différentes étapes réalisées dans ce travail.	125
Figure A.2: Montage expérimental utilisé pour la création d'émulsions par la microfluidique.	127

LISTE DES TABLEAUX

Tableau 2.1: Classification des couples fragilisants métal liquide - métal solide sensibles à la FML [36], [37].	36
Table 4.1: Solder film properties obtained after film image analysis with the Image-J software.	81
Table 4.2: Activation energies and diffusion constants for the Ga diffusion on SAC305 thin films.	83
Tableau 5.1: Propriétés physiques des liquides utilisés dans ce travail [51], [177], [196], +[197] et *valeurs fournies par le partenaire industriel.	97
Tableau 5.2: Caractérisation des différentes émulsions à base de Ga liquide obtenues par la méthode de sonication.	105
Tableau 5.3: Analyse comparative des résultats des deux méthodes de création d'émulsions à base de Ga liquide explorées dans ce travail.	108
Tableau 5.4: Analyse comparative des méthodes d'exposition des puces au Ga liquide.	114
Tableau A.1: Procédures et recettes de fabrication de dispositifs microélectroniques.	131

LEXIQUE

Brazing : Brasage dur

Chip : Puce (électronique)

Flip-Chip : Puce retournée

Package : Module (microélectronique)

Packaging : Encapsulation ou assemblage (microélectronique)

Rework : Procédé qui permet de retirer et remplacer une puce défectueuse.

Solder Flux : Substance chimique servant à désoxyder les surfaces des brasures.

Soldering : Brasage tendre

Underfill : Matériau de remplissage (résine thermodurcissable contenant des microparticules en silice)

Welding : Soudage

LISTE DES ACRONYMES

BGA: *Ball Grid Array* (Matrice de réseaux de billes de brasures)

CTE : *Coefficient of Thermal Expansion* (Coefficient d'expansion thermique)

C4 : *Controlled Collapse Chip Connection* (Interconnexions *Flip-Chip* standard)

EDS : *Energy-dispersive X-ray spectroscopy* (Spectroscopie de rayons X à dispersion d'énergie)

ENIG : *Electroless Nickel Immersion Gold* (Dépôt auto-catalytique de nickel et immersion d'or)

FML : Fragilisation par Métal Liquide

IMC : *Intermetallic Compound* (Composé intermétallique)

LME : *Liquid Metal Embrittlement* (Fragilisation par métal liquide)

MEB: Microscopie électronique à balayage

MCM : *Multi Chip Module* (Module à puces multiples)

MP : Melting Point (Température de fusion)

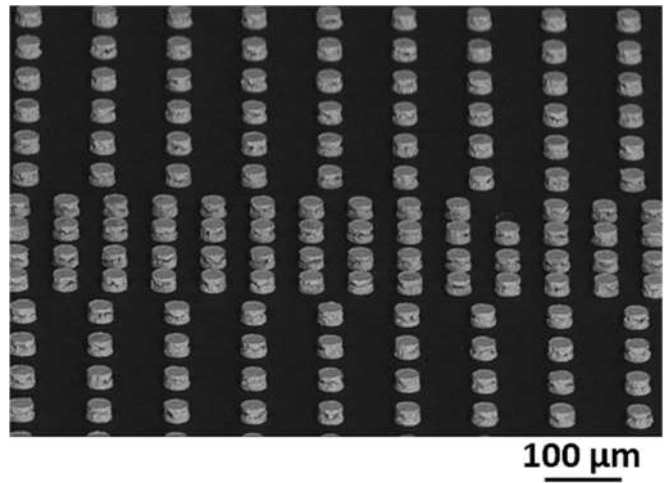
PCB : *Printed Circuit Board* (Carte à circuits imprimés)

SAC : Sn-Ag-Cu (Alliage Étain-Argent-Cuivre)

SCM : *Single Chip Module* (Module à puce unique)

SEM: *Scanning Electron Microscopy* (Microscopie électronique à balayage)

CHAPITRE 1 – Introduction



We cannot solve our problems with the same thinking we used when we created them.
– Albert Einstein

Depuis plusieurs années, l'utilisation de l'électronique est devenue omniprésente voir indispensable dans de nombreux domaines comme la santé, la sécurité ou les communications. La demande croissante du marché conduit à la nécessité de fabriquer des appareils de plus en plus performants et ayant un maximum de fonctionnalités. Grâce aux progrès de la science et de l'ingénierie, différentes voies de développement des dispositifs microélectroniques qui composent ces appareils ont été observées durant les dernières décennies. On a ainsi vu croître les capacités d'une puce microélectronique à la fois à travers l'augmentation du nombre de composants qui la constituent, mais aussi par la diversification des fonctionnalités de ces composants. Ces tendances avaient déjà été prédites par les lois de Moore dans les années 1960 (Fig. 1.1 [1]) et aujourd'hui, la plupart des industries de fabrication d'appareils électroniques améliorent leurs dispositifs en utilisant ces deux principes : miniaturisation des composants et diversification des fonctionnalités.

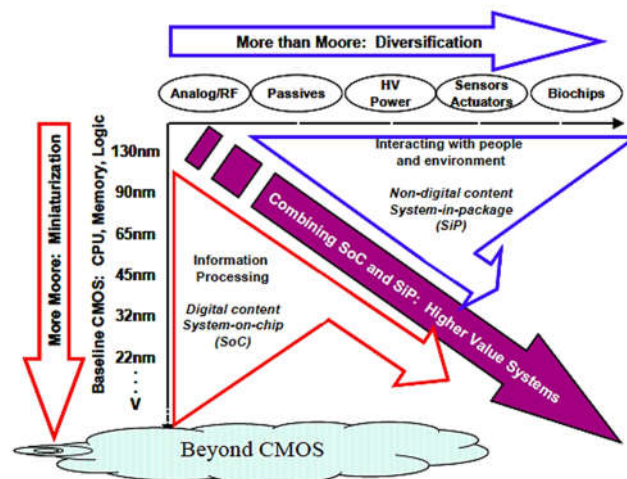


Figure 1.1: Lois de Moore [1].

La première loi de Moore prédisait que le nombre de composants qu'il était possible d'intégrer dans une puce microélectronique devrait doubler tous les 2 ans; ce qui a été vérifié durant les dernières décennies et on est passé de 1000 (en 1970) à 10 milliards (en 2020) de transistors intégrés dans des puces de dimensions de plus en plus petites [2]. Cette réduction continue de la taille des composants s'est malheureusement heurtée aux limitations liées aux propriétés physiques intrinsèques des matériaux utilisés. Ainsi, pour garantir la production d'équipements électroniques toujours plus performants à des coûts concurrentiels pour les années avenir, l'optimisation des dispositifs s'est d'avantage tournée vers la façon d'assembler les composants et les puces dans des modules de plus en plus complexes. Il ne s'agit plus seulement de concevoir et fabriquer des puces microélectroniques robustes, mais aussi de les assembler de façon optimale pour garantir les requis liés aux performances électriques (ex. continuité du signal), mécaniques (ex. résistance aux chocs) ou thermiques (ex. régulation de la température) du module final. Ces défis ont fait accroître le rôle des industries d'encapsulation microélectronique (*Microelectronic Packaging*) qui œuvrent pour la mise sur pied et/ou l'amélioration de procédés d'assemblages de composants et puces microélectroniques dans un même module (*Package*).

1.1 Mise en contexte

1.1.1 L'encapsulation microélectronique

L'encapsulation (ou assemblage) microélectronique est le domaine de l'électronique qui permet de relier le monde micro-électronique des composants au monde macro-électronique de l'utilisateur : plusieurs composants microélectroniques sont connectés ensemble et montés sur un support ou substrat, et le tout est encapsulé sous un boîtier [3]. Le module ainsi fabriqué permet de protéger à la fois les composants du monde externe et le monde externe des composants, tout en offrant le meilleur compromis qui respecte les requis de performance, dimensions et coûts [3], [4].

De façon générale, les systèmes électroniques typiques sont constitués de plusieurs hiérarchies ou niveaux d'encapsulation. Ces niveaux sont présentés dans la Fig. 1.2(a) : le premier niveau d'encapsulation correspond à l'assemblage d'une ou plusieurs puces dans un module; le deuxième niveau d'encapsulation correspond à l'assemblage de plusieurs modules sur une mini-carte ou PCB (*Printed Circuit Board*); le troisième niveau d'encapsulation correspond à l'assemblage de plusieurs mini-cartes sur une carte mère (*Mother Board*) [3], [4]. L'exemple de la Fig. 1.2(b) illustre ces trois niveaux d'encapsulations dans le domaine de l'électronique automobile. Plus précisément, une puce microélectronique montée sur un substrat (1^{er} niveau) est connectée avec plusieurs autres puces sur un PCB (2^e niveau), et l'ensemble qui forme l'unité de contrôle électronique – gérant plusieurs fonctionnalités dans le véhicule : démarreur à distance, GPS, boîte de vitesses, climatisation ... – est monté sur la carte mère du moteur de l'automobile (3^e niveau) [3]. Des niveaux d'encapsulation supérieurs (4^e et 5^e niveaux) existent dans des systèmes électroniques plus imposants comme les serveurs informatiques [4].

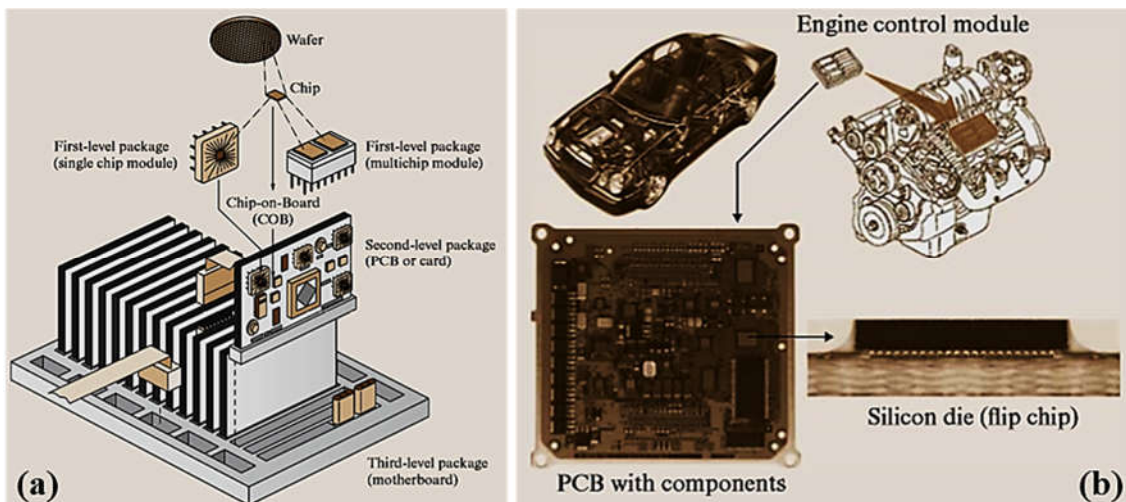


Figure 1.2: (a) Hiérarchie des assemblages électroniques et (b) illustration de différents niveaux d'encapsulation appliqué dans le domaine de l'électronique automobile [3].

Dans le cadre de ce projet de recherche, on s'intéressera uniquement aux modules fabriqués au 1^{er} niveau d'encapsulation (*First-level package*). Ces modules peuvent être constitués d'une puce unique (*Single Chip Module : SCM*) ou de plusieurs puces (*Multi Chip Module : MCM*) connectées sur un substrat. Les SCM ont des designs simples comparés aux MCM où il y a une augmentation latérale du nombre de puces intégrées dans le module. Ces deux types de modules font parties de ce qu'on appelle les modules d'intégration 2D ou 2.5D (deux dimensions), comparé aux modules d'intégration 3D (trois dimensions) où il y a une augmentation verticale du nombre de puces intégrées dans le module (Fig. 1.3(a)).

Les modules à plusieurs puces permettent entre autres l'intégration de puces ayant différentes fonctionnalités dans le même module : on parle d'intégration hétérogène. Grâce à l'empilement des puces les unes sur les autres, l'intégration 3D représente une solution majeure pour l'amélioration des performances d'un module (réduction considérable des délais de traitement de l'information à travers ses interconnexions verticales TSV (*Through-Silicon-Via*) [5]). Mais aussi, les défis technologiques de fabrication de tels modules 3D (complexité du design) ou les problématiques thermiques comme la surchauffe ou le stress thermique, font de cette technologie d'intégration l'une des plus dispendieuse à produire [5]. Le module MCM est alors une bonne alternative pour atteindre une performance optimale tout en restant rentable.

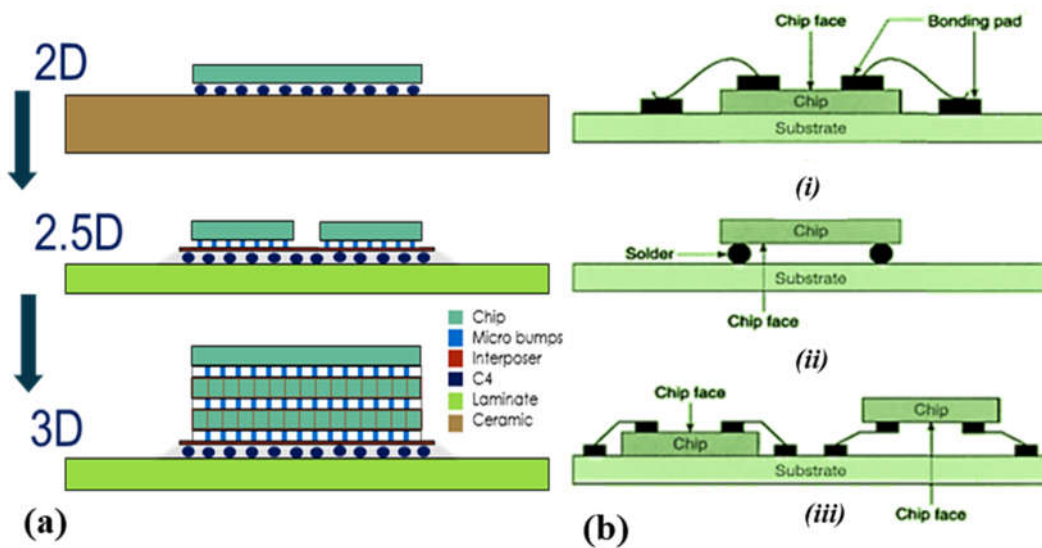


Figure 1.3: (a) Exemple de modules d'intégration 2D, 2.5D & 3D; et (b) différents types d'interconnexions permettant de former des modules du 1^{er} niveau d'encapsulation [4].

1.1.2 La technologie Flip-Chip

Les niveaux d'encapsulations sont connectés entre eux par des interconnexions métalliques qui garantissent la transmission de l'information. Il existe différentes formes d'interconnexions pour le 1^{er} niveau d'encapsulation, à savoir : des fils, des billes ou des bandes (Fig. 1.3(b) [4]). Comparativement aux interconnexions formées par billage (*Ball Bonding*), le microcâblage ou câblage par fils (*Wire Bonding*) et le câblage par bande (*Tape Bonding*) ont le principal désavantage de générer des longs délais de traitement de l'information dû aux grandes longueurs d'interconnexions. La formation d'interconnexions par billage est communément appelée la

technologie à ‘‘Puce retournée’’ (*Flip-Chip*), où la puce est assemblée sur le substrat grâce à une matrice d’interconnexions métalliques. On s’y intéressera exclusivement dans le cadre de notre projet de recherche.

La technologie *Flip-Chip* a été introduite commercialement par la compagnie IBM depuis plus de 50 ans et est largement utilisée aujourd’hui dans la majorité des industries microélectroniques à travers le monde grâce aux nombreux avantages qu’elle présente (économie d’espace, densité d’intégration des composants et performances électriques élevées) [6]. Cette technologie est basée sur la technique particulière avec laquelle les interconnexions sont formées et dont elles tirent leur nom, à savoir : les interconnexions C4 (*Controlled Collapse Chip Connection*). La Figure 1.4 montre les différentes étapes de création d’un module *Flip-Chip* par la formation des interconnexions C4 [7]:

- **Étape 1: Formation de microbilles (*bumps*).** Les microbilles sont des demi sphères de métal créées sur le face active de la puce aux endroits où une connexion est requise (entrée ou sortie de composants). Il existe plusieurs méthodes de formation de ces microbilles métalliques telles que le placage, l’évaporation, ou la sérigraphie.
- **Étape 2: Désoxydation.** La surface des microbilles est ensuite nettoyée par un traitement plasma (plasma O₂ ou N₂), puis une solution chimique composée majoritairement d’alcool (*Solder Flux*) est appliquée pour éliminer les oxydes à leur surface.
- **Étape 3: Alignement et formation des C4s.** Une bonne précision est requise pour l’alignement de chaque microbille de la puce par rapport aux sites correspondants sur le substrat. Ces sites peuvent également être des microbilles métalliques ou des simples plots métalliques (*Pads*). Lorsque les puces sont positionnées, les interconnexions sont créées par fusion des microbilles : la puce et le substrat sont maintenant fermement connectés par un joint métallique. Les températures et durées de fusion sont fonction des propriétés des métaux présents ainsi que de la technique utilisée pour la formation du joint.
- **Étape 4: Nettoyage.** Après la création des C4, tous les résidus de matières chimiques sont enlevés par lavage à l’eau, et un séchage du module complet est effectué. Dans la majorité des cas, un matériau de remplissage (*Underfill*) [7] est ensuite appliqué dans les gaps entre les brasures : il s’agit d’une résine thermodurcissable avec un renforcement de particules. Ce matériau de remplissage sert à assurer la fiabilité et la durabilité du module en protégeant les C4 contre l’humidité (migration d’ions causant la corrosion des C4s) et d’éventuelles sollicitations thermomécaniques (déformations des matériaux causant la fissuration des C4s).

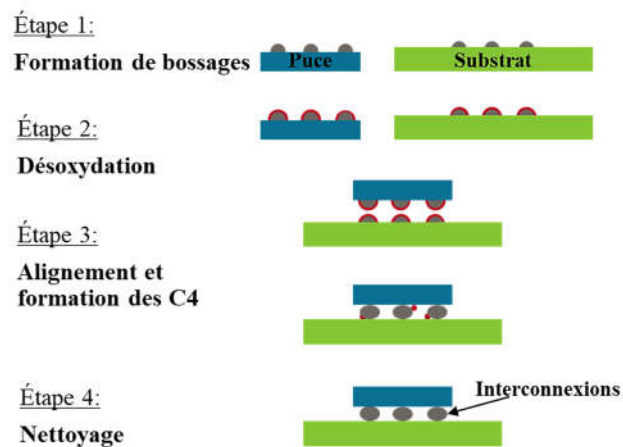


Figure 1.4: Procédé de formation d’un module *Flip-Chip*.

Les interconnexions C4 ainsi formées assurent la connexion électrique et mécanique entre la puce et le substrat. Les matériaux métalliques majoritairement utilisés pour former ces C4 sont plus précisément des alliages binaires (mélange de deux métaux) ou ternaires (mélange de trois métaux) car ils permettent de garantir des meilleures propriétés électriques et mécaniques pour les joints formés.

1.1.3 Les alliages de brasures SAC

Il existe plusieurs techniques de formation d'un joint métallique (*joining technologies*) (Étape 3 de la Fig. 1.4) : le brasage tendre (*soldering*), le brasage dur (*brazing*), ou le soudage (*welding*) [8]. Le principal désavantage du soudage est le fait que la température d'opération utilisée est généralement très élevée, pour pouvoir faire fondre les deux parties métalliques qui forment le joint [8]. De plus, le joint doit être formé à partir de deux métaux identiques ou deux métaux ayant des températures de fusion très proches, ce qui implique une restriction sur le choix des matériaux. Ce n'est pas le cas pour le brasage où la connexion de deux métaux différents est possible, car le joint métallique est formé à l'aide d'un alliage d'apport à l'état liquide dont la température de fusion (*melting point* : *MP*) est inférieure à celle des métaux à connecter [8]. Dans l'industrie microélectronique, le brasage tendre est la technique de choix utilisée pour la formation de joint métalliques car elle est la seule technique adaptée à la fabrication en masse d'interconnexions dont la plage des températures d'opérations est supportable pour les composants et les substrats : sa température d'opération est inférieure à 450°C, contrairement au brasage dur où la température d'opération est supérieure à 450°C [8]. Les interconnexions C4 des modules *Flip-Chip* sont donc essentiellement formées par les opérations de brasage tendre, on les appelle communément les brasures (*solders*) ou les joints de brasures (*solders joints*).

Les brasures faites d'alliages à base de plomb (*Pb-based solders*) sont celles qui ont été traditionnellement utilisées depuis des décennies [8]. Il s'agissait en particulier des alliages binaires entre l'étain (Sn) et le plomb (Pb) – *SnPb solder alloys* – présentant plusieurs propriétés avantageuses pour les dispositifs électroniques (ex. bonne résistance aux déformations cycliques (alliage doux)) [9]. Mais la pression de vapeur du Pb qui est plus élevée que la plupart des métaux, le rend plus toxique et donc plus dangereux pour l'environnement et la santé humaine, surtout lors de sa manutention où les travailleurs pourraient inhaler directement des gaz toxiques [9]. En 2006 l'Union Européenne a mis en vigueur deux directives portant sur l'interdiction de l'utilisation de certaines substances toxiques (plomb, cadmium, mercure ...) dans les équipements électroniques, qui constituent des menaces pour la santé de l'homme et l'environnement: la RoHS (*Restriction of the Use of Certain Hazardous Substances in Electrical and Electronic Equipment*) et la WEEE (*Waste from Electrical and Electronic Equipment*) [9]–[11]. Depuis lors, l'industrie microélectronique mondiale s'est vue contrainte de choisir d'autres alternatives pour retirer le Pb des dispositifs électroniques et dans ces procédés de recyclage, ce qui a impliqué le développement de brasures sans Pb (*Lead free solders*). Ce sont principalement des brasures à base de Sn (*Tin based solders*) et utilisant d'autres métaux comme l'argent (Ag), le cuivre (Cu), le zinc (Zn), l'indium (In), le Bismuth (Bi) ou l'antimoine (Sb) [10], [11].

Le choix et la composition de l'alliage sont faits en fonction de certains critères tels que : son point de fusion, sa mouillabilité, sa conductivité thermique et électrique, sa résistance aux stress thermomécaniques et au fluage, son prix ... [11]. Parmi les brasures à bases d'étain, les alliages binaires Sn-Ag et les alliages ternaires Sn-Ag-Cu (SAC) sont ceux qui sont les plus utilisés aujourd'hui, le plus populaire étant l'alliage 96.5at%Sn-3at%Ag-0.5at%Cu (SAC305) [9], [11].

La composition de l'alliage impacte surtout sur la microstructure finale de la brasure. La Figure 1.5 présente la structure typique des joints de brasures SAC. Du fait des propriétés spécifiques recherchées pour le joint et des courtes durées de solidification couramment utilisées, le mélange formé est généralement inhomogène (d'un point de vue thermodynamique) et le joint final est constitué de plusieurs phases en équilibre. Sur la Figure 1.5(a), on différencie deux phases dans le volume du joint : la phase eutectique SAC qui entoure la phase constituée de dendrites de Sn pur [11], [12]. Généralement, une troisième phase est présente sous forme de particules isolées (ou précipitées) dans tout le volume : le composé intermétallique (IMC) Ag_3Sn [12].

Un IMC est un composé qui se forme lors du mélange de deux métaux, dans une plage de température et composition bien précise. La formation d'IMC est prédite dans le diagramme de phase du mélange des métaux : ce sont généralement des composés très stables ayant des structures cristallines bien ordonnées. Ces IMC se forment aussi aux interfaces avec la puce et le substrat. Pour les brasures SAC particulièrement où les plots de connexion sont faits en Cu, une couche d'IMC Cu_6Sn_5 croît aux interfaces puce/brasure et brasure/substrat, et une seconde couche Cu_3Sn plus fine croît en dessous de la première. Dans le cas où le plot de connexion est fait en Cu et nickel (Ni), ce sont les IMC $(\text{Cu,Ni})_3\text{Sn}$ et $(\text{Cu,Ni})_6\text{Sn}_5$ qui se forment aux interfaces [11]. De façon plus macroscopique, l'image de la brasure de la Fig. 1.5(b) permet de mettre en évidence sa structure multi-granulaire constituée de trois grains, ce qui est typique des joints de brasures SAC généralement constitués d'un ou de quelques larges grains [12].

Toutes ces caractéristiques structurales (mélange inhomogène, taille des IMC, taille et nombre des grains ...) confèrent aux alliages de brasures SAC une microstructure bien particulière qui impacte ses propriétés mécaniques.

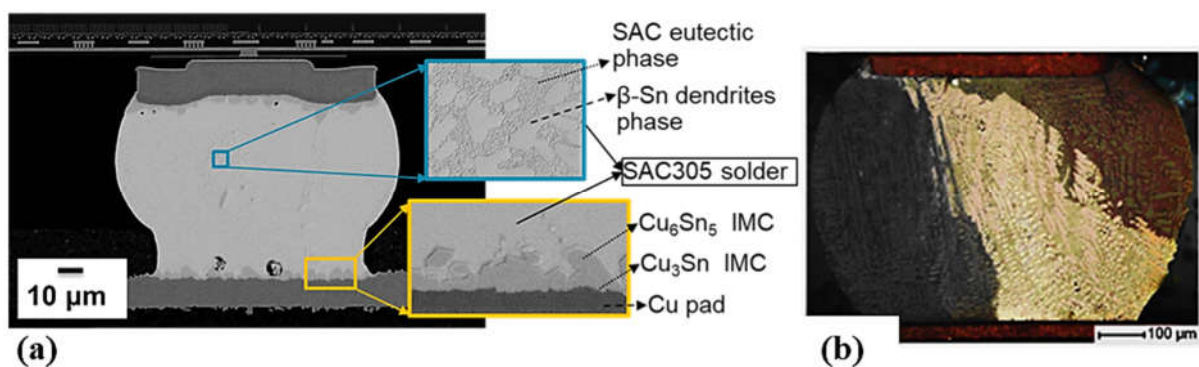


Figure 1.5: (a) Image MEB en coupe d'un joint de brasure SAC305 et (b) image en lumière optique polarisée d'une brasure commerciale SAC308 [12].

1.2 Problématique du projet de recherche

1.2.1 Le Rework : définition et importance

La complexité des modules microélectroniques actuels implique de s'assurer davantage de leur intégrité électrique et mécanique lors de l'assemblage. Une fois que les joints de brasure sont formés, une inspection est faite à travers différents tests pour évaluer la fiabilité du module assemblé. Malgré le fait que l'objectif 'zéro défaut' est souhaité dans tout procédé, il n'est quasiment jamais atteint dans des procédés d'assemblage de modules microélectroniques, en raison de la qualité des puces originales, de l'efficacité de la technique d'assemblage, du type et du niveau de productivité du module, etc.

Le procédé suivant lequel un dispositif défectueux est retiré et remplacé par un nouveau dispositif non-défectueux (sur le même site) est appelé le '*rework*' [4], [6]. Le terme *rework* est un terme particulièrement adopté dans l'industrie microélectronique mais selon la norme ISO 9000 portant sur le management de la qualité, il peut être assimilé à un procédé de reprise¹ qui se fait sur la ligne de production lors de la fabrication du produit, comparativement à une réparation² qui se fait dans le cadre d'une opération de maintenance [13].

Le choix d'effectuer un procédé de *rework* suite à l'assemblage se fait toujours dans un contexte de production de module de meilleur qualité, d'amélioration de rendement, et de réduction des coûts. Par exemple, pour un module MCM complexe possédant des centaines de puces dont une ou quelques-unes seulement sont défectueuses après l'assemblage, le remplacement des puces défectueuses peut s'avérer plus avantageux économiquement comparé au rejet complet du module [4], [6]. Le choix d'effectuer un procédé de *rework* se fait généralement de façon stratégique. En effet, il existe plusieurs études établissant des modèles algorithmiques qui identifient les paramètres optimaux des opérations de tests, de diagnostics et de *rework*, dans le but d'obtenir un rendement optimal et une réduction du coût total de production d'un module (Fig. 1.6(a) [14]). Dans ses travaux, *Abadir* démontre qu'une réduction de coûts variant de 10 à 20% peut survenir grâce à l'utilisation d'une bonne stratégie de test, c'est-à-dire en déterminant 'où' et 'comment' tester lors du procédé d'assemblage [15]. *Driels* démontre quant à lui les bénéfices de l'utilisation d'une bonne stratégie de *rework* sur la réduction des coûts de production d'assemblage de circuits imprimés [16]. Il montre en effet que pour les procédés d'assemblage ayant de faibles rendements ($\leq 70\%$), une stratégie de *rework* '*distribué*' (effectuée tout au long du procédé d'assemblage) est très utile comparé à une stratégie de *rework* '*terminal*' (effectuée à la fin de toutes les opérations d'assemblage) [16]. Il demeure néanmoins important de mettre sur pied des procédés de *rework* faciles, peu coûteux et adaptés au type de module présent pour la réussite de ces stratégies.

¹ Une reprise est une action que l'on pose sur un produit non conforme pour le rendre conforme aux exigences.

² Une réparation est une action que l'on pose sur un produit non conforme pour le rendre acceptable pour l'utilisation prévue.

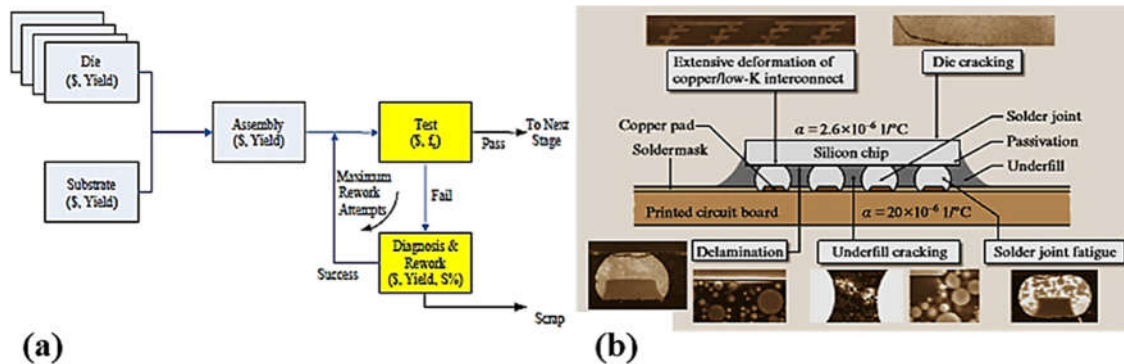


Figure 1.6: (a) Exemple d'un modèle de simulation de test pour un module MCM [14], et (b) exemples de modes de défaillances pour un module Flip-Chip [3].

Il existe plusieurs défauts ou modes de défaillances dans un module *Flip-Chip* pouvant le rendre non fonctionnel après l'assemblage (Fig. 1.6(b) [3]). Il peut s'agir de fissures dans la puce, de délaminations ou soulèvements aux interfaces, de joints malformés ou de mauvaise qualité (ponts, non-contact, fissuration) ... Pour ces cas où la défaillance se situe uniquement dans la puce ou dans les joints de brasures mais avec un substrat fonctionnel, un procédé de *rework* local est possible pour le retrait et le remplacement de la puce défectueuse.

La Figure 1.7 montre les étapes de réalisation du procédé de *rework* traditionnel pour un module *Flip-Chip MCM* de 3 puces dont une est défectueuse. Pour les modules MCM en particulier, le défi est d'effectuer un *rework* local - uniquement sur la puce défectueuse - avec très peu (voir pas) d'effets sur les bonnes puces adjacentes et le substrat : après les tests, une température proche du point de fusion des brasures est appliquée sur la puce défectueuse et une force est ensuite appliquée pour arracher la puce vers le haut; les brasures excédentaires et manquantes sont ensuite corrigées grâce à un redressement et/ou un remplissage; enfin, la nouvelle puce est assemblée en respectant l'intégrité des brasures originales. Ce procédé de *rework* décrit est communément appelé '*rework thermique*' avec méthode de retrait par thermo-traction.

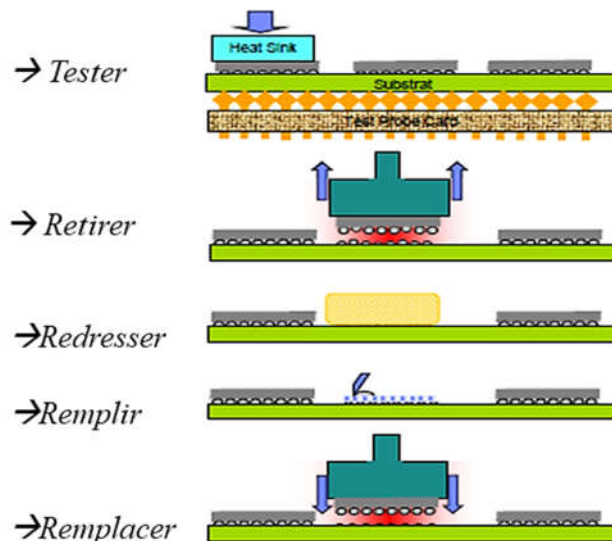


Figure 1.7: Exemple de procédé de *rework thermique* pour un module Flip-Chip MCM.

1.2.2 Les défis actuels du rework

Dans les années 1980, les premiers modules MCM étaient généralement fabriqués avec des substrats en céramique ou MCM-C (*Multi Chip Module Ceramic*) [6] (Fig. 1.8(a) [17]). Mais les améliorations continues qu'ils subissent d'années en années sont aussi passées par le changement des matériaux utilisés, par exemple les substrats organiques (plus minces et plus souples que la céramique) qui sont majoritairement utilisés aujourd'hui. Ces substrats organiques sont généralement constitués d'empilements de couches d'isolants polymériques alternées avec des couches métalliques conductrices en cuivre [4]. Les substrats organiques sont habituellement reconnaissables par leur couleur verte (carte mère, PCB) et sont communément appelés les laminés organiques (*organic laminate substrates*) (Fig. 1.8(b) [17]).

Dans la recherche d'amélioration continue des performances, les modules microélectroniques actuels sont constitués d'une large variété de familles de matériaux assemblés ensemble : métaux (ex. brasures et métallisations), semi-conducteurs (ex. puces en silicium), céramiques (ex. substrats et isolants), polymères (ex. substrats laminés et résines), verres (ex. isolants) et matériaux composites (ex. *underfill*) [9]. L'effet de la combinaison de tous ces différents matériaux sur l'intégrité du module se manifeste majoritairement sur sa résistance aux sollicitations thermomécaniques. En effet, chaque famille de matériaux présente un comportement différent face à une variation de température. Ce comportement se définit par le coefficient de dilatation thermique ou CTE (*coefficient of thermal expansion*) qui traduit l'augmentation des dimensions d'un matériau face à une hausse de température donnée. Le CTE peut varier de $3 \times 10^{-6} \text{C}^{-1}$ (puce) à $80 \times 10^{-6} \text{C}^{-1}$ (substrat laminé) d'un point à l'autre dans un même module microélectronique soumis à une hausse de température [9].

Les températures utilisées pour le *rework* des puces d'un module MCM avec substrat laminé doivent alors être les plus basses possibles pour éviter de grandes dilatations inhomogènes, pouvant causer des dommages irréversibles (fissuration, gauchissement) dans le module, et donc l'échec du procédé de *rework thermique*.

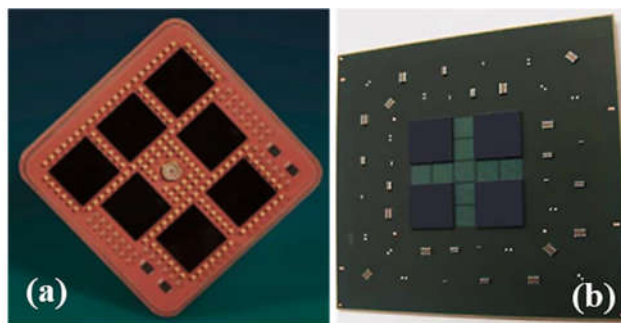


Figure 1.8: Modules Flip-Chip MCM (a) à 7 puces avec substrat en céramique et (b) à 4 puces avec substrat laminé [17].

Hormis la réduction de taille des composants et puces, la réduction de la taille des interconnexions est certainement un autre grand changement dans les modules actuels. La technologie *Flip-Chip* avec des interconnexions C4 standards a démontré son importance car elle favorise la miniaturisation des modules en garantissant une grande densité d'intégration des composants. Mais son évolution conduit de nos jours à la technologie "Puce retournée à pas fins" ou FPFC (*Fine Pitch Flip-Chip*) où les joints de brasures ont des dimensions plus petites et des pas d'interconnexions inférieurs à 60 μm (espace entre deux brasures), comparé aux pas d'environ 150 μm pour les brasures C4 standards [18]. Ces interconnexions à pas fins sont généralement formées à partir de microbilles en Sn-Ag sur des piliers de cuivre afin d'assurer une bonne tenue mécanique du joint (Fig. 1.9(a) [19]). Des études ont montré que la variation du volume des brasures n'affectait pas le taux de croissance des couches d'IMC lors de la formation des joints [20], [21]. Ceci implique que pour de très faibles volumes de brasures, l'épaisseur des couches d'IMC peut devenir égale à celle de la brasure comme le montre la Fig. 1.9(b) [21].

La forte présence de ces IMC est problématique pour la technique de *rework thermique* traditionnelle car le retrait de la puce par la thermo-traction impliquera des températures d'opérations très élevées ($\sim 400^\circ\text{C}$ [19], [22]), due au point de fusion des IMC qui est largement supérieur à celui d'une brasure SAC ($\sim 217^\circ\text{C}$). Ceci pourra également causer l'échec du procédé de *rework thermique* à cause des dommages de la température élevée sur le substrat laminé sensible.

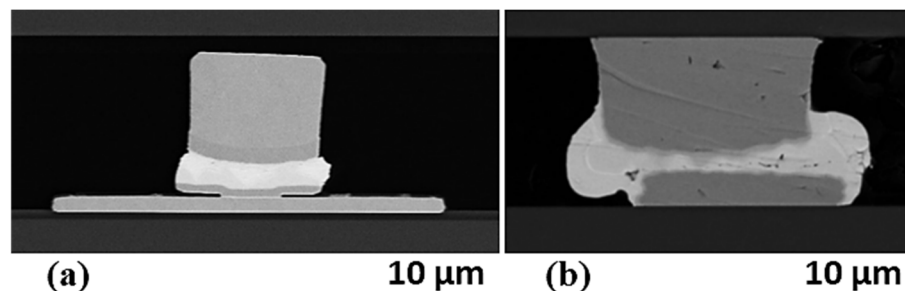


Figure 1.9: Images MEB en coupe de brasures Sn-Ag à pas fins avec pilier en cuivre. Références (a) [19] et (b) [21].

1.3 Définition du projet de recherche

La méthode de retrait de puce par thermo-traction est la plus utilisée actuellement pour le *rework thermique* d'un module MCM avec substrat laminé organique. Elle a remplacé la méthode de retrait par fournaise qui était historiquement utilisée pour les modules MCM avec substrat en céramique plus résistant à la température : le module en entier est introduit dans une fournaise et est soumis à un profil de température; lorsque les brasures redeviennent quasi liquides, la puce est arrachée du substrat ou tombe sous le poids d'une masse (en fonction de l'orientation du module) [17]. L'amélioration qu'apporte la méthode de thermo-traction grâce au chauffage localisé permet d'éviter l'exposition de tout le module à la chaleur, mais comme on l'a vu dans les sections précédentes, elle reste limitée pour les nouveaux modules MCM ayant des puces à interconnexions à pas fins sur substrat laminé organique.

Très peu de méthodes de retrait de puce “non thermiques” sont recensées dans la littérature. On peut citer par exemple la méthode de retrait par ultrasons : un transducteur est placé sur la puce et envoie des vibrations ultrasoniques latérales à une fréquence précise qui la fait résonner, et provoque ainsi de nombreuses fissures dans les interconnexions et la puce [23]. Cette technique présente aussi des inconvénients car il serait très facile d’endommager les bonnes puces voisines ou le substrat [17], [19].

Il devient donc nécessaire de créer de nouveaux procédés de *rework* ayant une méthode de retrait de puce adaptée aux nouveaux modules MCM.

Étant donné que le retrait des puces défectueuses se fait au niveau de ses joints d’interconnexions, il est judicieux de baser la nouvelle méthode de retrait de la puce en fonction des propriétés des alliages de brasures. L’idée ici est de se servir d’un des modes de défaillances (ou points de faiblesses) connus des brasures pour pouvoir faciliter le retrait de la puce à une basse température, tout en garantissant l’intégrité des bonnes puces voisines et du substrat laminé organique.

Les critères de réussites de la nouvelle méthode seront :

- Utilisation de faibles températures similaires aux conditions d’opérations normales des modules (≤ 150 °C [24]), et donc compatibles pour les substrats organiques laminés.
- Homogénéité des brasures résiduelles après le retrait pour supprimer les étapes de redressement et remplissage.
- Un seul passage de *rework*. En effet, en plus d’une inévitable augmentation des coûts du procédé, il a été montré que des multiples *reworks* sur un module pouvaient causer des dégradations sévères dans le module comme des fissures ou la fatigue des joints de brasures des bonnes puces voisines [25].
- Pas de dégradation de la fiabilité du module après le retrait de la puce : limiter les contaminations sur le substrat après le retrait de la puce (incluant le retrait complet de l’excédent de Ga après exposition).

1.3.1 Approche retenue : La fragilisation des brasures d’interconnexions

Du fait de leur structure granulaire (Fig. 1.5(b)), les modes de défaillance les plus dominants des brasures SAC – face à une sollicitation thermomécanique externe – sont reconnus pour être directement liés à un changement dans la microstructure de la brasure (glissement des joints de grains, décohésion des grains, fissures, etc.) [26]. L’approche retenue dans ce projet de recherche sera donc de provoquer et contrôler un changement microstructural induisant une défaillance localisée dans les brasures. Plus précisément, le changement microstructural servira à rendre les brasures plus fragiles de façon à réduire leur résistance mécanique, afin de faciliter le retrait de la puce défectueuse à faible température.

Parmi les différents phénomènes de fragilisation qui existent, notre choix s’est porté sur la fragilisation par métal liquide ou FML (*Liquid Metal Embrittlement – LME*). De façon générale, la FML est le phénomène qui décrit la dégradation des propriétés mécaniques d’un métal solide lorsqu’il est exposé à un métal liquide donné [26]. Ce phénomène se manifeste depuis plusieurs décennies dans le monde industriel par des fissurations observées sur certains réservoirs métalliques où sont stockés des métaux liquides [26].

L'approche de ce projet de recherche est donc d'utiliser la nature destructrice reconnue au phénomène de FML pour l'utiliser positivement sur les alliages de brasures de la puce défectueuse.

1.3.2 Hypothèses proposées

L'utilisation d'un agent de désintégration pour la séparation des joints de brasure a déjà été rapportée par deux études dans la littérature : utilisation du gallium liquide sur des joints en aluminium [27] et du bismuth liquide sur des joints à base de cuivre [28]. Bien que le phénomène de FML n'ait pas été spécifiquement étudié dans ces travaux, la dégradation mécanique des brasures jusqu'à leur rupture (provoqué par l'exposition au métal liquide) qui a été observé, est un bon indicatif du potentiel de la méthode.

Une des particularités du phénomène FML réside dans le fait que seulement certains métaux liquides peuvent fragiliser un métal solide donné : c'est ce qu'on appelle la spécificité de la FML [26], [29]. Parmi les couples fragilisants qui ont été empiriquement recensés dans la littérature, le gallium (Ga) et le mercure (Hg) sont les seuls métaux liquides qui fragilisent à la fois l'étain (Sn), l'argent (Ag) et le cuivre (Cu) [26], [29] – qui sont les trois métaux solides qui constituent les alliages de brasures SAC305 étudiés dans ce projet. Le mercure et le gallium sont tous deux des métaux qui deviennent liquide à des faibles températures, mais la forte toxicité du mercure nous contraint à choisir le gallium liquide pour l'étude de la fragilisation des alliages SAC305 [30].

L'hypothèse proposée dans ce projet de recherche est qu'il serait possible de provoquer la fragilisation des alliages de brasures SAC par une exposition au gallium liquide (connu pour fragiliser séparément le Sn, l'Ag et le Cu). Les travaux effectués auront donc pour but de répondre à la question de recherche : Quels sont les conditions optimales (paramètres et protocoles) de la fragilisation des alliages de brasures SAC pour la réussite d'un procédé de *rework* fiable, facile à réaliser et à faibles coûts? On s'intéressera uniquement à l'étape de retrait de la puce défectueuse dans ce projet (quelques recommandations seront données en conclusion pour l'étape subséquente du remplacement de la nouvelle puce).

Les résultats du projet de recherche présentés dans ce mémoire seront subdivisés comme suit :

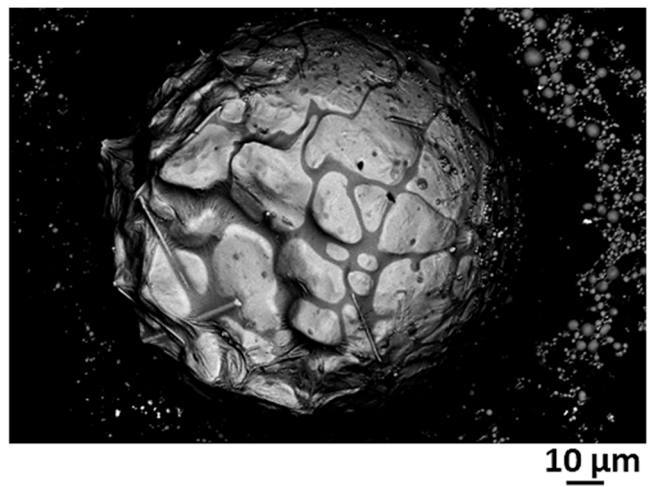
- Le deuxième chapitre présentera l'état de l'art complet du phénomène de FML : les conditions d'occurrence du phénomène, les paramètres influençant le phénomène, ainsi que les mécanismes et modèles recensés dans la littérature. Des discussions au regard des lacunes des connaissances (aspects qualitatif et quantitatif) de ce phénomène permettront de relever les études complémentaires à mener nécessaires pour la compréhension de la fragilisation des alliages SAC par le gallium liquide. Un état de l'art des rares cas d'utilisations bénéfiques de la FML recensés dans la littérature sera présenté, et les limitations de la méthode classique d'application du ML seront discutées en vue de l'utilisation de la FML pour le désassemblage de composants électroniques.
- Le troisième chapitre présentera l'aspect théorique qualitatif des résultats : une analyse complète de l'évolution de la microstructure interne de brasures individuelles SAC suite à leur exposition au Ga liquide sera présentée. Les mécanismes de fragilisation seront étudiés et le modèle de fragilisation sera établi.

- Le quatrième chapitre présentera l'aspect théorique quantitatif des résultats : la fragilisation des alliages SAC par le Ga liquide sera quantifiée par différents tests expérimentaux, et l'équation de diffusion du Ga dans des films minces d'alliages SAC sera établie.
- Le cinquième chapitre présentera l'application de la méthode de retrait de puces défectueuses utilisant le Ga liquide sur de vraies puces *Flip-Chip*. L'utilisation du Ga liquide pur et du Ga liquide en émulsion sera explorée. Il s'agira de déterminer la méthode et les paramètres d'exposition optimaux d'une matrice d'interconnexions *Flip-Chip* en alliage SAC, pour le succès du retrait de la puce défectueuse en minimisant les effets négatifs sur la fiabilité du module final.
- Enfin, dans le sixième chapitre de conclusion générale, les principaux résultats seront rappelés ainsi qu'une mise en perspective sur la fiabilité d'un tel procédé de *rework* (succès du remplacement de la bonne puce, répétabilité du procédé ...) et des recommandations seront données.

1.4 Originalité et contributions du projet de recherche

L'originalité principale de ce projet de recherche se situe dans son approche unique : utiliser un mode de défaillance des brasures à des fins utiles pour un procédé de *rework* de dispositifs microélectroniques. Le procédé de "*rework* basse température" proposé dans ce projet de recherche est un procédé unique qui utilise la FML comme outil de base à l'étape de retrait de la puce défectueuse. La première contribution importante de cette thèse est l'étude de la fragilisation d'un alliage solide par un métal liquide (et particulièrement sur l'alliage SAC) – lorsque la majorité des travaux recensés à ce jour se focalisent sur l'étude de la fragilisation de métaux solides individuels. La deuxième contribution concerne l'apport à la compréhension de ce phénomène complexe par l'étude détaillée du changement microstructural d'un alliage solide suite à sa fragilisation par un métal liquide. La troisième contribution concerne l'aspect quantitatif des résultats qui est peu rapporté par les études existantes de la FML. Enfin, la réussite du retrait d'une puce suite à la fragilisation simultanée de plusieurs brasures d'interconnexions présentée dans ce projet de recherche, pourra ouvrir la voie vers le développement de procédés de *rework* alternatifs dans l'industrie microélectronique.

CHAPITRE 2 – État de l'art



Failure is simply the opportunity to begin again, this time more intelligently.
– Henry Ford

L'hypothèse de ce projet de recherche repose sur la fragilisation par Ga liquide des alliages de brasures SAC pour le retrait d'une puce microélectronique défectueuse à faible température. Afin de pouvoir contrôler efficacement cette méthode de retrait, il apparaît indispensable de bien comprendre et interpréter les mécanismes mis en jeu lors de la fragilisation des brasures. Ce chapitre présentera donc un état de l'art exhaustif sur le phénomène de la fragilisation par métal liquide (FML) à travers une analyse comparative et critique (tant sur l'aspect qualitatif que sur l'aspect quantitatif) des travaux publiés dans le domaine (dégradations observées et utilisations à des fins utiles).

2.1 Généralités sur l'endommagement de matériaux

L'endommagement d'un matériau peut être défini comme l'influence de l'environnement externe sur la tenue mécanique de ce matériau [31]. Les phénomènes d'endommagement de matériaux conduisent généralement à une dégradation prématurée du matériau – qui le plus souvent se manifeste à l'échelle macroscopique par une rupture fragile dans le matériau. Ces phénomènes constituent ce qu'on appelle la "fragilisation assistée par l'environnement" ou "fissuration favorisée par l'environnement" (*Environmentally Assisted Cracking : EAC*); il peut s'agir de : fragilisation par corrosion sous contrainte (FCC), fragilisation par l'hydrogène (FH), fragilisation par métal liquide (FML), etc. [31]. Même si des similitudes peuvent exister entre ces différents phénomènes (mode de fissuration, faciès de la rupture fragile ...), certaines caractéristiques sont particulières à chaque phénomène: corrosion localisée pour la FCC, présence d'hydrogène ou formation d'hydrures pour la FH, présence du métal liquide dans la fissure pour la FML ... [31]. Identifier les particularités du phénomène de fragilisation étudié peut donc permettre de mieux comprendre les subtilités de ces manifestations qui le distinguent des autres phénomènes, et ainsi mieux interpréter les mécanismes mis en jeu.

2.2 Fragilisation par métal liquide (FML)

2.2.1 Définition et spécificité de la FML

➤ Définition de la FML :

La FML est un phénomène vieux de plusieurs décennies (premiers cas découverts en 1874 [32]). En 1960, *Rostoker et al.* ont documenté des cas de FML observés sur les métaux utilisés en ingénierie en évoquant les diverses facettes de la nature destructrice du phénomène [26]. Des études sur d'anciens et nouveaux cas de FML continuent d'être reportées à ce jour grâce à de nouvelles méthodes d'analyses ou de nouvelles procédures de tests. Pendant que certains auteurs restent plus vagues en parlant d'interaction métal liquide (ML) – métal solide (MS), d'autres sont plus spécifiques en parlant d'attaque du MS par le ML; néanmoins, tous s'accordent pour définir la FML comme étant la dégradation des propriétés mécaniques du MS (perte de ductilité) lorsqu'il est exposé à un ML donné [26], [29], [33], [34]. Cet affaiblissement ou fragilisation est généralement causée par l'amorçage et la propagation de multiples fissures dans le MS (Fig. 2.1 [26], [34]).

Une deuxième caractéristique de la FML qui fait l'unanimité dans tous les travaux publiés est certainement la condition essentielle pour son apparition ou son déclencheur : un contact intime à l'échelle atomique (ou mouillage effectif) entre le ML et le MS [26], [29], [32], [34]. Maintenir le ML dans sa phase liquide (température d'opération au-dessus du point de fusion du ML) et garantir le contact entre le ML et le MS sont donc les seuls prérequis pour l'apparition "naturelle" de la FML. Dans certains cas une préparation spécifique peut être parfois requise pour déclencher la fragilisation, par exemple un nettoyage de la surface du MS (abrasion chimique ou mécanique) ou une désoxydation du MS et/ou du ML [26], [34].

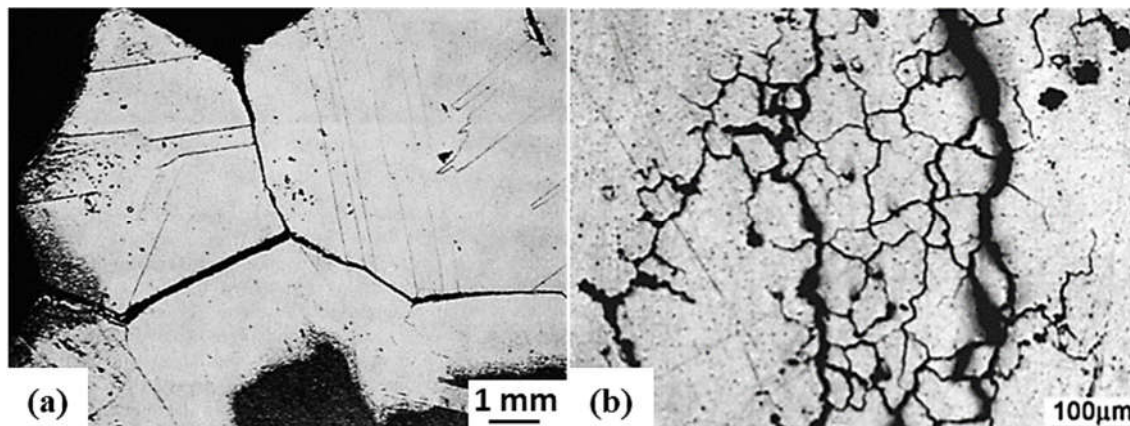


Figure 2.1: Fissuration causée par la fragilisation (a) du laiton 70-30 (CuZn_{30}) [26] et (b) de l'alliage Al-Mg 5083 [34] par le mercure liquide.

➤ Spécificité de la FML :

L'une des particularités la plus surprenante de la FML est certainement sa spécificité apparente. La spécificité de la FML traduit le fait que seulement certains ML peuvent fragiliser un MS en particulier. Par exemple, le gallium liquide fragilise l'aluminium mais pas le titane, le bismuth liquide fragilise le cuivre mais pas l'aluminium ... [29]. *Rostoker et al.* ont établi l'une des premières listes recensant 15 cas de FML ou "couples fragilisants" [26]. Au fil des années, certains auteurs ont fait évoluer cette liste en regroupant des nouveaux cas de FML découverts empiriquement, mais celle-ci demeure toujours incomplète. En effet, une liste plus récente et plus exhaustive (~ 100 cas de FML) établie en 2003 par *Cramer et al.*, classe les cas de FML recensés sur les MS purs, MS commerciaux et certains alliages [35]. Cependant, il est précisé dans cette même étude que la liste ne couvre pas tous les travaux qui traitent de couples fragilisants [35], ce qui se confirme par l'absence de plusieurs cas de FML anciennement répertoriés (gallium liquide – cuivre solide, indium liquide – fer solide ... [29], [36]).

Le tableau 2.1 présente la liste produite par *Shunk et al.* [36], [37] qui est une extension de l'inventaire de *Kamdar* [29]. Elle comporte les études qui ont observé une fragilisation des MS d'intérêts dans ce projet de recherche : fragilisation de l'étain (Sn) solide, de l'argent (Ag) solide et du cuivre (Cu) solide par le gallium (Ga) liquide.

Solid	Liquid														
	Hg	Cs	Ga	Na	In	Li	Sn	Bi	Tl	Cd	Pb	Zn	Te	Sb	Cu
Sn	X*		X												
Bi	X														
Cd	X	X	X				X								
Zn	X		X				X				X				
Mg				X								X			
Al	X		X	X	X		X			X		X			
Ge			X		X		X	X	X	X	X			X	
Ag	X		X			X									
Cu	X		X	X	X	X	?	X			X				
Ni	X					X	X				X				
Fe	X				X	X	X			X	X		X	X	?
Pd						X									
Ti	X									X					

*Embrittling couples.

Tableau 2.1: Classification des couples fragilisants métal liquide - métal solide sensibles à la FML [36], [37].

➤ **Conditions d'apparition de la FML :**

Une inspection des diagrammes de phases d'équilibre des cas de FML les plus connus a révélé deux premières règles empiriques qui permettraient de prédire les couples fragilisants possibles. La première règle stipule que les deux métaux ne doivent pas être impliqués dans la formation de composés intermétalliques (IMC) stables à haut point de fusion [26], [29], [38]. En effet, *Kamdar* suggère qu'un couple ML – MS produisant des couches d'IMC solides ne peut pas être sensible à la fragilisation [29]. Le couple gallium liquide – étain solide est un bon exemple pour cette règle où l'absence de formation d'IMC s'accorde avec une grande sensibilité à la FML (Fig. 2.2(a) [39]), ce qui n'est pas le cas pour le couple lithium liquide – aluminium solide (Fig. 2.2(b) [39]).

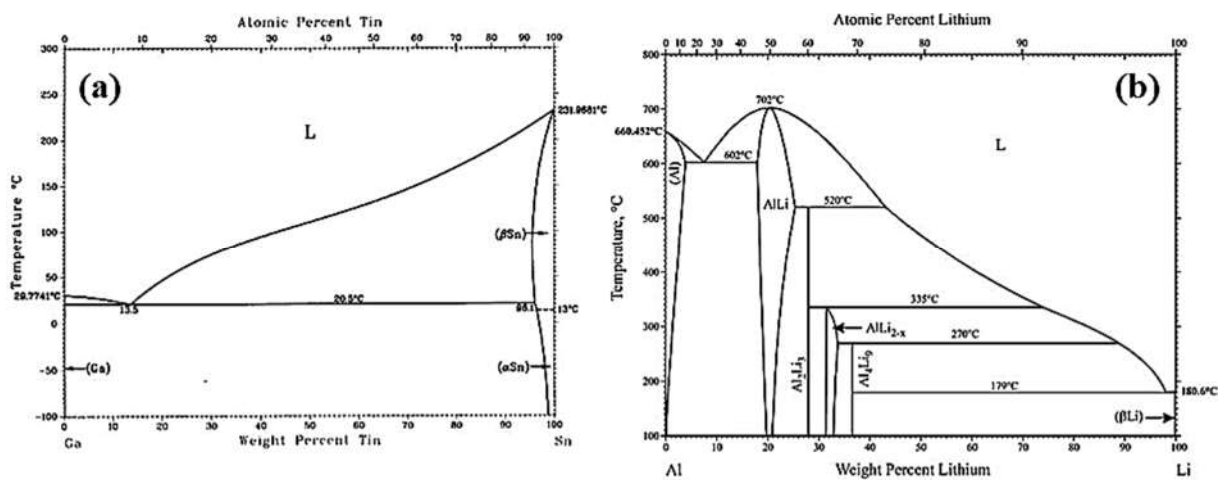


Figure 2.2: Diagrammes de phases binaires des couples (a) Ga-Sn et (b) Li-Al [39].

La deuxième règle établie que les deux métaux ne doivent pas présenter une solubilité mutuelle significative [26], [29], [38]. *Kamdar* suggère qu'une forte dissolution du métal solide aurait l'effet d'émousser la fissure fragile et stopper ensuite sa progression [29]. Un couple présentant une solubilité mutuelle partielle (couple gallium liquide – aluminium solide de la Fig. 2.3(a) [39]) serait donc plus susceptible à la FML qu'un couple présentant une solubilité mutuelle complète (couple cuivre liquide – nickel solide de la Fig. 2.3(b) [39]).

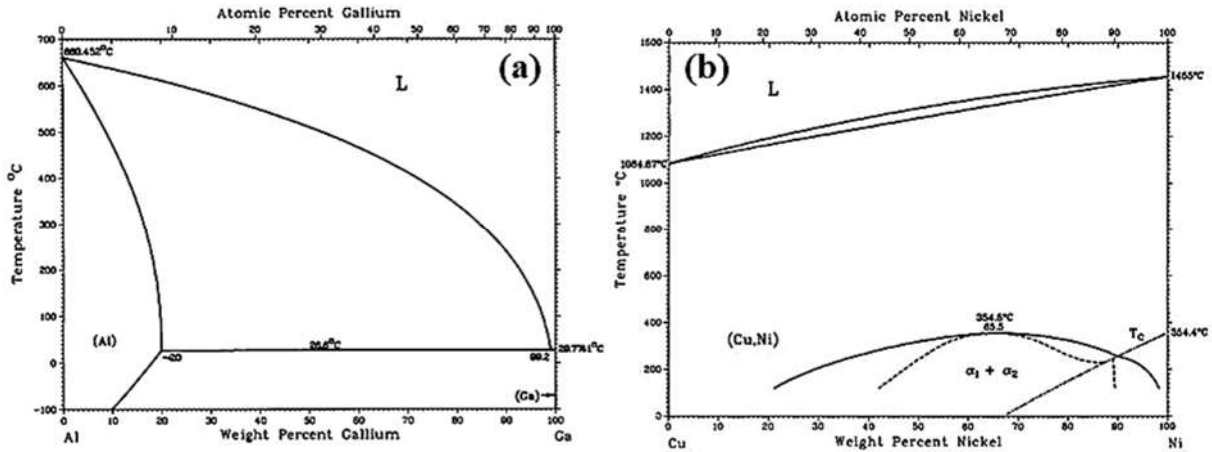


Figure 2.3: Diagrammes de phases binaires des couples (a) Ga-Al et (b) Cu-Ni [39].

Une troisième règle empirique suggère qu'il existe une corrélation entre l'apparition ou la sévérité du phénomène FML et la différence d'électronégativité du couple ML – MS [26], [29], [38]. En effet, il a été remarqué chez les couples fragilisants, qu'une fragilisation maximale apparaît lorsque le ML et le MS ont des valeurs d'électronégativité similaires (différence d'électronégativité $\leq 0,1$), et la sévérité du phénomène diminuerait lorsque la différence d'électronégativité entre les deux métaux augmente [38].

Cependant, bien que ces conditions d'apparition soient respectées pour plusieurs cas de FML, elles ne permettent pas d'expliquer la totalité des cas recensés, car il existe de nombreuses exceptions à ces règles. Parmi les cas d'exception, on peut citer par exemple :

- Les couples zinc liquide – fer solide et étain liquide – fer solide où la formation d'IMC n'a pas empêché l'apparition de la FML [40] (exception à la première règle).
- Une dissolution importante a été observée pour les couples gallium liquide – aluminium solide et gallium liquide – étain solide, qui sont sujets à la FML [41], [42] (exception à la deuxième règle).
- Le sodium liquide fragilise l'aluminium solide en dépit de la grande différence d'électronégativité de 0,4 qui existe entre les deux métaux [38] (exception à la troisième règle).

Alternativement, il existe des paires ML – MS (ex. indium liquide – cadmium solide, plomb liquide – fer solide ...) qui respectent toutes ces règles mais la FML n'est pas observée pour autant [29], [38]. Bien que les raisons à toutes ces exceptions ne soient pas encore expliquées ou connues à ce jour, *Kamdar* a apporté un élément de réponse en questionnant les conditions de tests et d'observations utilisées : un mouillage non effectif du ML qui empêcherait l'apparition de la fragilisation du MS, la difficulté d'observer la propagation d'une fissure en

cas de dissolution du MS ... [29], [38]. *Fernandes et Jones* vont plus loin en recommandant l'utilisation de procédures de test appropriées à chaque couple: par exemple, entailler la surface du laiton le rendrait susceptible à la fragilisation au Ga liquide, ce qui n'est pas le cas pour un échantillon de laiton ayant une surface lisse [36].

Malgré le fait que ces conditions d'apparition soient jugées non-exhaustives ou inadéquates pour certains cas de FML [32], les couples fragilisants d'intérêt dans ce projet de recherche (Ga-Sn, Ga-Ag, Ga-Cu) respectent une grande partie de ces règles, à savoir:

- Le diagramme de phase binaire Ga-Sn ne prédit pas de formation d'IMC entre le Ga et le Sn (principal constituant des alliages SAC), même si des IMC peuvent se former pour les couples Ga-Ag et Ga-Cu [39], [43], [44] (première règle).
- Les trois couples d'intérêts présentent des solubilités mutuelles partielles {pourcentages respectifs des solubilités à l'état solide: Ga dans Sn (nulle) – Sn dans Ga (3,9wt%) – Ga dans Ag (12,9wt%) – Ag dans Ga (nulle) – Ga dans Cu (22,2wt%) – Cu dans Ga (nulle)} [39], [45] (deuxième règle).
- Une différence d'électronégativité faible (de 0,09 à 0,15) est respectée pour les 3 couples d'intérêts {valeurs d'électronégativité dans l'échelle de Pauling: Ga (1,81) - Sn (1,96) – Ag (1,93) - Cu (1,90)} [46] (troisième règle).

➤ Paramètres influençant la FML :

En plus de sa spécificité apparente, la FML se manifeste à travers différents degrés de sévérité ou intensité de fragilisation [26], [29]. Les degrés de sévérité varient généralement d'un couple fragilisant à l'autre, par exemple la fragilisation du gallium liquide est plus accrue sur l'aluminium que sur le zinc; mais aussi, le zinc est plus sévèrement fragilisé par le gallium liquide que par le mercure liquide [29]. Pour un même couple fragilisant, un changement de microstructure du MS ou de composition chimique du ML (par ajouts d'impuretés) peut avoir une influence sur le degré de sévérité de la FML. En effet, la fragilisation du cuivre ne montre aucun changement en cas d'ajout d'or dans le mercure liquide, mais un ajout de zinc ou d'aluminium dans le mercure liquide fera augmenter ou diminuer la fragilisation respectivement [38]. L'existence d'une contrainte résiduelle dans le MS a aussi été évoquée comme paramètre interne au couple fragilisant pouvant influencer le degré de sévérité de la FML [26], [29].

Il existe également des paramètres externes au couple fragilisant qui peuvent influencer sur le degré de sévérité de la fragilisation. Ceux qui sont reconnus comme ayant le plus d'impact sont: la température d'exposition au ML, le temps d'exposition au ML, la quantité de ML utilisée et une contrainte externe appliquée [26], [29]. En général, l'augmentation d'un de ces paramètres externes aura pour conséquence d'aggraver ou accélérer la fragilisation. En effet, l'augmentation de la température d'exposition est souvent associée à la perte plus rapide de la ductilité du MS, jusqu'à ce qu'il devienne complètement fragile à la température de transition ductile-à-fragile [26], [47]; *Ling et al.* ont montré qu'une hausse de température augmentait le degré de sévérité de la fragilisation de l'acier par le zinc liquide [48]. En outre, *Chang et Uan* ont observé une détérioration significative des propriétés mécaniques de l'Al avec l'augmentation de la quantité de Ga appliquée [49]. Pour finir, *Joseph et al.* ont étudié le couple bismuth (Bi) liquide – cuivre (Cu) solide, et ont montré que le Cu polycristallin est hautement fragilisé par le Bi liquide lorsqu'il est testé en tension; cette fragilisation demeure présente mais est moins sévère en l'absence d'une contrainte externe appliquée [33].

Étant donné que l'objectif à long terme de ce projet de recherche est d'utiliser la FML dans un procédé industriel, la méthode de retrait de la puce devra tenir compte de certaines contraintes limitantes comme: un temps d'opérations restreint, des coûts limités, une simplicité d'exécution ... Ainsi, en plus d'établir les conditions nécessaires à l'apparition de la FML dans le couple Ga liquide – brasure SAC solide, il sera aussi question d'exploiter les paramètres les moins coûteux, faciles à mettre en œuvre et qui ont une influence significative sur le degré de sévérité de la FML (comme le temps et la température d'exposition au Ga liquide), afin d'accélérer la fragilisation des brasures dans un délai défini, et sans induire une dégradation de l'intégrité du produit final.

2.2.2 La FML au gallium

➤ Le gallium liquide :

Le gallium (Ga) est un métal de couleur argenté qui fait partie du groupe des métaux pauvres ou métaux post-transitionnels du tableau périodique (numéro atomique du Ga : 31 [50]). Il fait partie des rares métaux (comme le mercure) qui deviennent liquides à de faible température (point de fusion du Ga : 29,8°C [51]). De plus, le Ga possède la propriété de surfusion qui lui permet de rester liquide à des températures légèrement en dessous de son point de fusion [52], il est donc capable de fondre et rester liquide au contact de notre main. À l'état liquide, le Ga a une viscosité qui est proche de celle de l'eau (viscosité dynamique du Ga : 1,9 mPa.s [51]), mais une densité qui est 6 fois plus grande que celle de l'eau (densité ou masse volumique du Ga : 6100 kg/m³ [51]).

L'une des caractéristiques les plus importantes du Ga est certainement le fait qu'il forme instantanément une fine couche d'oxyde sur sa surface lorsqu'il est exposé à un environnement contenant de l'oxygène (comme l'air ambiant). Cette couche d'oxyde confère au Ga liquide la propriété rhéologique intéressante de malléabilité : elle permet de pouvoir le modeler sous diverses formes géométriques qui sont à priori non stables pour d'autres fluides simples comme l'eau [52]. De plus, de par la nature de ses fortes liaisons métalliques, le Ga liquide a une tension superficielle très élevée (tension de surface du Ga : 720 mN/m [51]), ce qui lui confère des propriétés hydrodynamiques différentes de celle de l'eau : le Ga ne s'écoule pas librement à cause de la grande force d'attraction entre ses atomes [52].

Le Ga et certains de ses alliages comme l'eutectique 75wt%gallium-25wt%indium (EGaIn) ou l'alliage 67wt%gallium-20.5wt%indium-12.5wt%étain (GaInSn) sont utilisés dans divers domaines grâce à leurs propriétés intéressantes : température de fusion égale ou inférieure à la température ambiante, grande malléabilité, bonne conductivité électrique ... [52]–[54]. Parmi les applications les plus courantes du Ga et ses alliages on retrouve : utilisation en tant qu'agent de transfert de chaleur [55] ou matériau d'interface thermique (*thermal interface material* : TIM) [56], utilisation comme système de refroidissement en métal liquide [57], utilisation en dispersion dans des polymères composites thermo-conducteurs [58], utilisation comme encre métallique conducteur [59] ... (Fig. 2.4 [52], [59]). En microélectronique, certains alliages à base de Ga (65wt%Ga-30wt%Cu-5wt%Ni) ont déjà démontré un bon potentiel pour leur utilisation en tant que brasures d'interconnexions de modules *Flip-Chip* [60], [61], et même des interconnexions flexibles entièrement en Ga liquide [62].

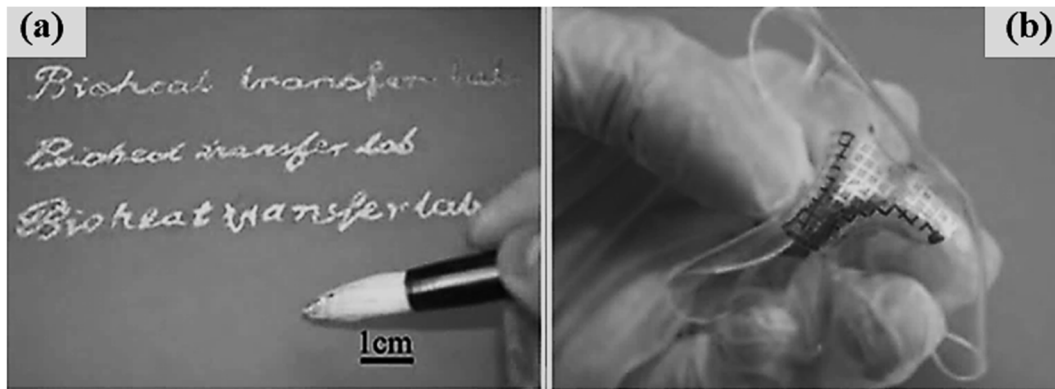


Figure 2.4: (a) Image d'un texte conducteur écrit sur du papier à l'aide d'une encre de GaIn_{10} liquide [59], et (b) image d'une antenne flexible formée par injection de EGaIn liquide dans une résine transparente [52].

Le Ga liquide est connu pour fragiliser la plupart des surfaces métalliques mais il existe quelques métaux qui lui sont résistants : le nickel, le tungstène, le tantale, le titane, le niobium, et le molybdène [63], [64]. Les cas de FML au Ga les plus documentés dans la littérature sont certainement sa fragilisation très sévère sur l'aluminium (Al) et sa fragilisation plus légère sur l'acier. Seulement très peu d'études se sont penchées sur la fragilisation de Sn, de l'Ag et du Cu par le Ga liquide.

➤ **Les couples Ga – Al et Ga – Acier :**

Le couple Ga liquide – Al solide est l'exemple idéal de cas de FML où la fragilisation survient de façon dramatique et sans aucune contrainte externe appliquée [32]. En effet, *Goggin* a montré que la fragilisation de l'Al par le Ga liquide se manifeste par un rapide transport de masse de Ga liquide dans les joints de grains de l'Al en induisant des fissurations presque instantanées [41]. Dans leur étude in-situ, *Hugo et Hoalang* confirment une pénétration intergranulaire anisotrope, l'infiltration du Ga liquide étant plus rapide suivant certaines directions préférentielles dans un joint de grain donné [65], [66]. Une fragilisation rapide et évidente du Ga liquide a aussi été reportée sur différents alliages d'Al : l'alliage Al 6063 [57] et l'alliage Al 5083 [67].

La fragilisation de l'acier par le Ga liquide est moins sévère que celle de l'Al, et semble dépendre beaucoup plus de la nature ou de la composition de l'acier. En effet, alors que *Rostoker* a rapporté qu'il n'existe aucune fragilisation du Ga liquide sur l'acier de construction [26], *Tanaka et Fukunaga* ont observé une fragilisation du Ga liquide sur l'acier à faible teneur en carbone [68]. De plus, *Deng et Liu* ont montré que l'acier inoxydable 1Cr18Ni9 a une très bonne résistance au Ga liquide [57], alors que d'autres études ont montré que l'acier inoxydable 316L est fragilisé par le Ga liquide [30], [69].

➤ **Les couples Ga – Sn, Ga – Ag et Ga – Cu:**

Alors qu'aucune étude n'a été rapportée sur l'interaction entre le Ga liquide et l'alliage SAC, il existe très peu de travaux qui traitent de l'effet du Ga sur ces trois MS individuellement.

Les seules études qui documentent la fragilisation du Sn par le Ga liquide remontent aux années 1960 par le chercheur *Mirkin* [42]. En effet, *Mirkin* a observé une diffusion volumique rapide

du Ga dans le Sn causant de nombreuses fragmentations jusqu'à la dissolution du Sn [42], [70]. Ses études mettent en évidence des monocristaux de Sn qui deviennent polycristallins sous l'effet du Ga liquide et sans l'application d'une force externe, démontrant ainsi une forte susceptibilité du Sn à la fragilisation au Ga liquide.

La pénétration intergranulaire du Ga liquide et la formation d'IMC entre le Ga et l'Ag sont deux mécanismes qui ont été observés lors de la fragilisation de l'Ag polycristallin par le Ga liquide [71]. Certains auteurs évoquent aussi une restauration de la ductilité de l'Ag par une exposition prolongée au Ga liquide (ex. après 1 jour à 100°C), du fait de la formation des IMC (Ag_7Ga_3 ou la phase ζ') [43], [72].

Tout comme l'Ag, le produit de l'interaction entre le Ga et le Cu n'est pas seulement la fragilisation du Cu, mais aussi la formation d'IMC. En effet, *Ancharov et al.* ont montré que le principal produit de l'interaction chimique entre le Cu solide et le Ga liquide est l'IMC CuGa_2 [44], [73]. De plus, *Lin et al.* ont observé une pénétration intergranulaire du Ga liquide dans le Cu, suivie de la formation de deux phases intermétalliques (CuGa_2 et Cu_9Ga_4) en fonction de la température et du temps d'exposition au Ga liquide [74].

2.3 Modèles et mécanismes de la FML

Alors que les analyses chimiques servent à confirmer la présence du ML dans le MS fragilisé, la preuve d'une perte de ductilité du MS est généralement fournie grâce aux analyses combinées de sa déformation avant rupture et des faciès de la surface de rupture. En effet, la rupture d'un métal ductile est caractérisée par une déformation plastique irréversible qui conduit à la germination, croissance et coalescence de microcavités qui provoquent la rupture. Ces microcavités apparaissent sous forme de fossettes ou rugosités sur les surfaces de rupture ductiles [31]. A l'opposé, la rupture d'un métal fragile est caractérisée par une absence de déformation plastique : elle est brutale et plus rapide. La rupture fragile survient suite à la propagation rapide de fissures intragranulaires (par clivage) ou intergranulaires (le long des joints de grains) générant des surfaces de ruptures plus lisses [31]. Dans le cadre de la FML, on doit donc s'attendre à ce que le comportement à la rupture d'un MS fragilisé (rupture fragile) soit différent de son comportement en l'absence du ML (rupture ductile).

Des exemples de courbes montrant le comportement à la rupture de MS fragilisés sont donnés dans la Fig. 2.5 [26], [75]. Chaque flèche de la Fig. 2.5(a) localise la rupture de l'Al dans un environnement précis : la déformation maximale avant la rupture correspond au comportement ductile de l'Al dans l'air, et cette déformation diminue en faveur d'une rupture fragile plus rapide avec l'augmentation du degré de sévérité de la fragilisation de l'Al par différentes solutions de Hg, soit le Hg pur ou avec ajout de constituants mineurs. De plus, le comportement à la déformation du Cu de la Fig. 2.5(b) traduit son degré de sévérité à la fragilisation par les alliages Pb-Bi liquides: peu fragilisé par le Pb liquide (rupture quasi-ductile) et fortement fragilisé par le Bi liquide (rupture fragile) [26].

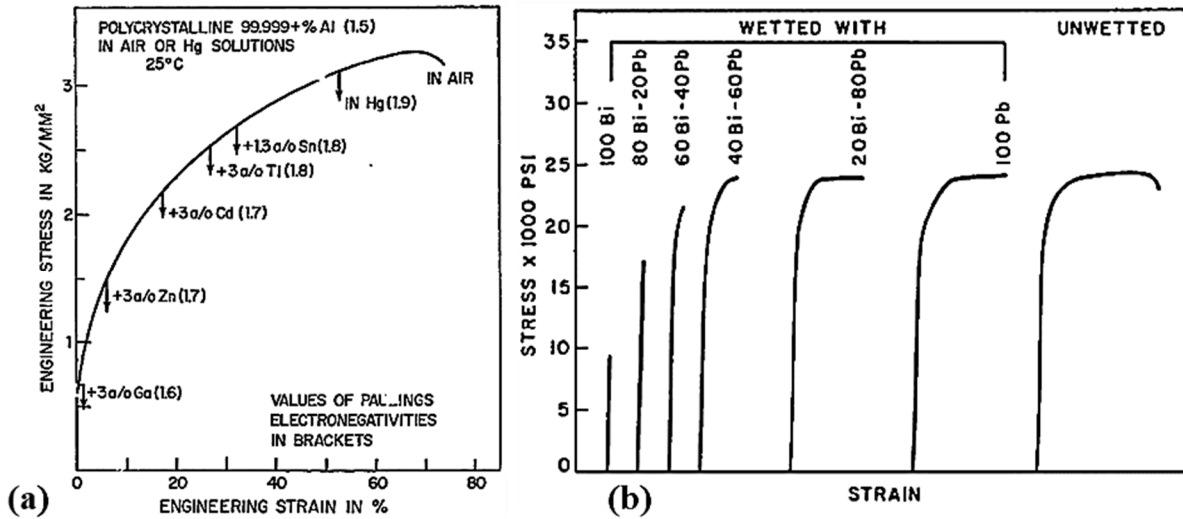


Figure 2.5: Courbes contrainte-déformation (a) de l'Al pur dans différentes solutions de Hg liquide [75] et (b) du Cu exposé à différents alliages de Pb-Bi liquide [26].

Selon *Glickman*, bien que les vitesses de ruptures fragiles soient assez rapides dans certains cas de FML (10^{-1} m/s), elles peuvent être considérées lentes en comparaison des vitesses de rupture dans les solides fragiles idéaux [76] – où une fissure se propage à la vitesse de propagation des déformations élastiques : soit à environ 40% de la vitesse du son ($\sim 10^3$ m/s) [45]. La rupture fragile dans la FML ne se fait donc pas de façon instantanée, ce qui peut impliquer : un temps d'incubation; des processus cinétiques d'amorçage, croissance et propagation des fissures; et divers mécanismes sous-jacents [76].

En effet, bien que les couples fragilisants puissent présenter des faciès de ruptures intergranulaires fragiles similaires (Fig. 2.6 [34], [35]), les manifestations de la fragilisation (modes de fissurations) sont parfois différentes d'un couple à l'autre (Fig. 2.1 [26], [34]). L'exemple le plus connu dans la littérature est certainement la différence morphologique des fissurations dans les couples Ga liquide – Al solide (larges mailles connectées) et Bi liquide – Cu solide (rainures ou canaux étroits) [67], [77] induites vraisemblablement par deux mécanismes de fragilisation différents.

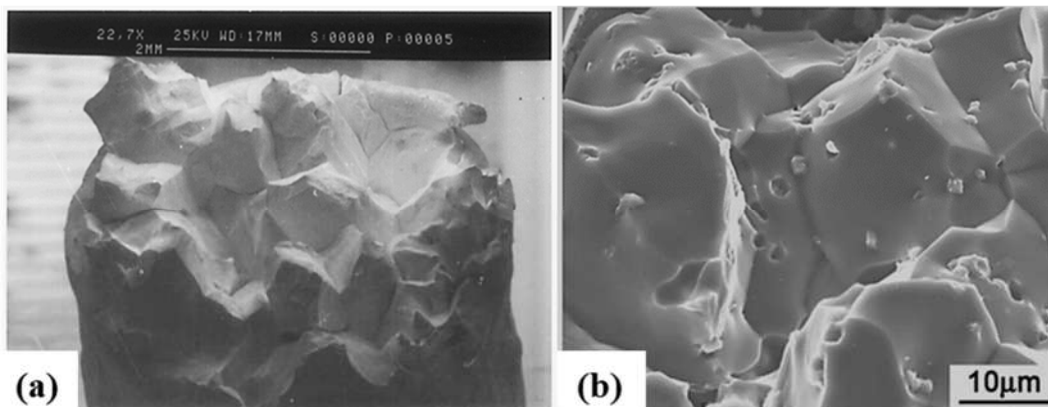


Figure 2.6: Faciès de rupture (a) du laiton CZ106 [36] et (b) de l'alliage Al-Mg 5083-0 [34] fragilisés par le Ga liquide.

Au vu des différents mécanismes de fragilisation recensés dans littérature, 5 grandes familles de modèles de fragilisation ont été proposées. Ces modèles regroupent différents cas de FML présentant des manifestations de fragilisation similaires. Un résumé des principales caractéristiques de chaque modèle est présenté dans les sections suivantes.

2.3.1 *Modèle basé sur la réduction de l'énergie de surface du MS*

Le modèle de réduction d'énergie de surface (*Reduction in Surface Energy Model : RSE*) est le tout premier modèle de la FML proposé en 1960 par *Rostoker* [26]. Ce modèle repose sur une conséquence directe de la présence du ML à la surface du MS. Lors du mouillage du ML, une interface est créée entre la surface libre du MS et la première couche d'atomes du ML adsorbés sur sa surface. Cette interface abaisse localement l'énergie de surface du MS et crée un déséquilibre énergétique qui engendre une réorganisation atomique à l'interface. *Rostoker* suggère qu'une fissure se produira lorsque l'énergie libérée lors de la réorganisation des atomes à l'interface devient égale à l'énergie élastique nécessaire à la formation d'une nouvelle fissure à la surface du MS [26].

L'approche simpliste de ce modèle – où le seul prérequis d'une réduction d'énergie de surface du MS suffirait à provoquer l'amorçage de la fissure – engendre néanmoins quelques limitations : la difficulté de mesurer une énergie interfaciale dans l'environnement fragile de la FML, et donc de prouver clairement l'origine de la fragilisation [78]; et l'absence d'informations sur les mécanismes qui pourraient survenir à la suite de l'amorçage de la fissure pour promouvoir (rupture fragile) ou stopper (simple entaille) la propagation de la fissure dans le MS.

2.3.2 *Modèle basé sur la réduction des forces cohésives dans le MS*

Le modèle de réduction de cohésion induite par adsorption (*Adsorption Induced Reduction in Cohesion Model : AIRC*) est une extension du modèle *RSE* qui a été introduit en 1963 par *Stoloff et Johnson* [79] et ensuite bonifié par *Westwood* en 1971 [75] et *Kamdar* en 1983 [29]. Ce modèle rend compte des mécanismes atomiques internes responsables de la propagation de la fissure dans le MS, suite à l'adsorption des atomes du ML sur la surface du MS. En effet, *Stoloff et Johnson* suggèrent que la fragilisation est associée à une réduction des forces atomiques cohésives à la pointe de la fissure, ce qui permet d'abaisser l'énergie nécessaire à l'extension de la fissure, et donc favoriser sa propagation [79]. Dans cette approche, lorsqu'un atome du ML "B" est adsorbé (par chimisorption) dans la pointe de la fissure du MS, il abaisse suffisamment la contrainte de traction de la liaison atomique A-A0 jusqu'à sa rupture complète, entraînant la formation de nouvelles liaisons A-B et B-A0 (Fig. 2.7(a) [80]) [29], [75]. Le même processus de décohésions se répètera avec un apport continu en atomes "B" (ruptures successives des liaisons A-A0, A0-A1 ...), et le déplacement de ces atomes adsorbés dans le MS provoquera la propagation de la fissure. La rupture du MS qui en résulte se fait par pur clivage avec une surface de rupture assez lisse (Fig. 2.7(b) [29]).

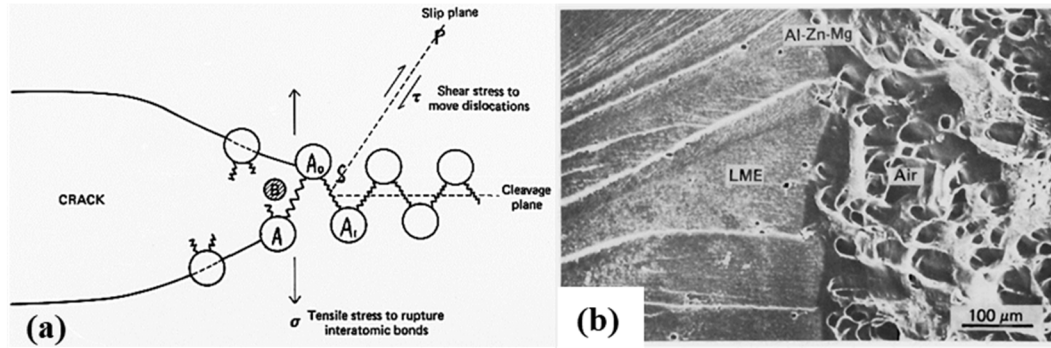


Figure 2.7: (a) Illustration du déplacement d'un atome du ML adsorbé dans la pointe de fissure du MS du modèle AIRC [80], et (b) image de la surface de rupture de l'alliage AL-Zn-Mg exposé au Ga liquide à gauche (rupture fragile par clivage) et dans l'air à droite (rupture ductile) [29].

Ce modèle assume que les atomes adsorbés du ML diminuent les forces cohésives dans le MS. Encore une fois, l'évidence de la fragilisation du ML peut être difficile à prouver parce qu'elle requière de bonnes estimations des valeurs des forces cohésives du MS avant et après exposition au ML [78]. De plus, on peut relever le manque d'informations sur les variables métallurgiques ou physiques qui permettraient d'expliquer la spécificité de la FML propre à chaque couple fragilisant.

2.3.3 Modèle basé sur l'émission des dislocations dans le MS

Le modèle d'émission de dislocations induite par adsorption (*Adsorption Induced Dislocation Emission Model : AIDE*) a été proposé en 1977 par Lynch [80]–[83]. Ce modèle apporte un complément au modèle AIRC pour les cas de FML où la rupture de la liaison A-A0 n'est pas le résultat d'une réduction de la contrainte en traction σ , mais celui d'une réduction de la contrainte en cisaillement τ (Fig. 2.7 [80]). En effet, Lynch suggère qu'il existe une petite quantité de déformation plastique qui se produit en avant de la fissure et déclenche le déplacement des dislocations le long des plans de glissement, ce qui affaiblit les liaisons atomiques en pointe de fissure jusqu'à leur rupture par cisaillement (Fig. 2.8(a) [83]). Durant ce processus, il y a nucléation, croissance et coalescence de nano vides, qui alimentent la propagation de la fissure. Lynch remarque que pour les cas de FML obéissants à ce modèle, la surface de rupture fragile du MS (par clivage) présente généralement des nano fossettes (peu profondes comparés aux fossettes des surfaces de rupture ductile) et une zone de déformation plastique clairement définie en avant de la pointe de fissure. De plus, un ensemble de plans de glissement tangents à la direction de propagation de la fissure sont généralement visibles sur les bordures de la fissure du MS (Fig. 2.8(b) [83]).

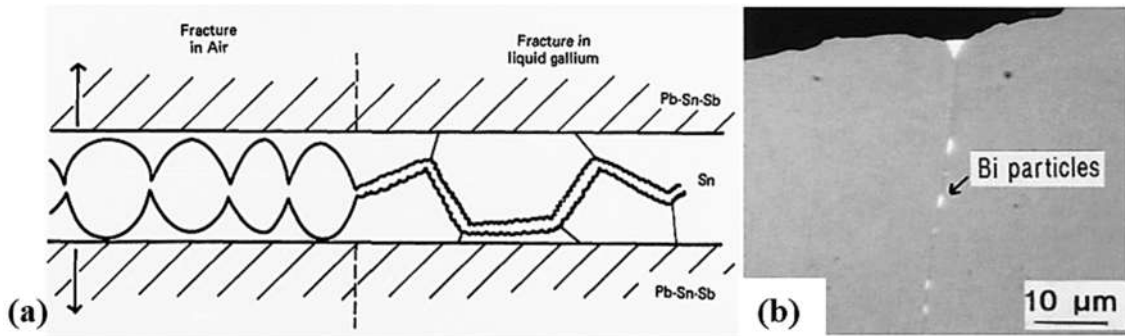


Figure 2.9: (a) Comparaison des propagations de fissures dans l'air et dans l'environnement du modèle GBP de la FML [80], et (b) exemple de pénétration du Bi liquide le long d'un joint de grain de Cu polycristallin [77].

Une des limitations du modèle *GBP* est certainement le fait qu'il soutient les cas de FML où il y aurait essentiellement une pénétration du ML le long des défauts ou chemins rapides de diffusion dans le MS. Cette approche sous-entend que le ML aurait très peu voire aucun effet sur le volume du MS en dehors de la fissure, ce qui n'est pas le cas pour les couples de FML où on observe une dissolution du MS. De plus, on peut noter que les mécanismes favorisant la croissance ou la propagation de la fissure ne sont pas explicitement développés dans le modèle.

2.3.5 Modèle basé sur la dissolution du MS dans le ML

Le modèle de dissolution et condensation (*Dissolution-Condensation Model : DCM*) a été premièrement proposé en 1966 par *Robertson* [88], qui a suggéré que la fragilisation du MS était le résultat d'échanges atomiques importants entre le ML et le MS entraînant une dissolution du MS le long des joints de grains (et/ou dislocations). Le ML dissout les atomes du MS et les transporte loin de la pointe de fissure, ce qui entraîne la propagation de la fissure [88]. La dissolution progressive du MS dans la fissure entraîne la pénétration d'une succession de films de ML qui mouillent le joint de grain.

Ce modèle a été ensuite affiné en 1977 par *Glickman* qui soutient que la propagation de la fissure est contrôlée davantage par la cinétique d'affaiblissement mécanique du MS, que par la cinétique de transport des atomes de MS loin de la fissure [89]. En effet, *Glickman* propose le modèle de dissolution et diffusion assistées par la contrainte (*Stress Assisted Dissolution-Diffusion Model : SADD*) qui prend en compte les effets de la plasticité localisée dans la promotion de la propagation de la fissure [76], [90], [91]. Il suggère que la concentration des contraintes en pointe de fissure est dissipée par des déformations plastiques en avant de la fissure. Ces déformations plastiques localisées émoussent ou affaiblissent la pointe de fissure, ce qui provoque l'autodiffusion des atomes du MS qui sont soustraits de la surface de la pointe de fissure et redéposés sur les parois internes de la fissure [90].

Aussi, *Glickman* complète le modèle *SADD* en proposant des mécanismes qui rendent compte de la forme de la pointe de fissure : le mécanisme d'auto-échancrure en solution interne (*Self-Indentation-Internal Solution : SIIS*) et le mécanisme de sillonnage accéléré par plasticité locale (*Grooving Accelerated by Local Plasticity : GALOP*) [76], [90]. Il suggère que la forme de la fissure : échancrures ou sillons (*Mullins grooves*), dépend de l'équilibre entre l'énergie du joint de grain et la tension interfaciale ML/MS qui imposera la valeur de l'angle dièdre θ (Figs. 2.10(a) et 2.10(b) [90]). Il en résulte un profil de pénétration et mouillage du ML aux joints de grains du MS (Fig. 2.10(c) [77]).

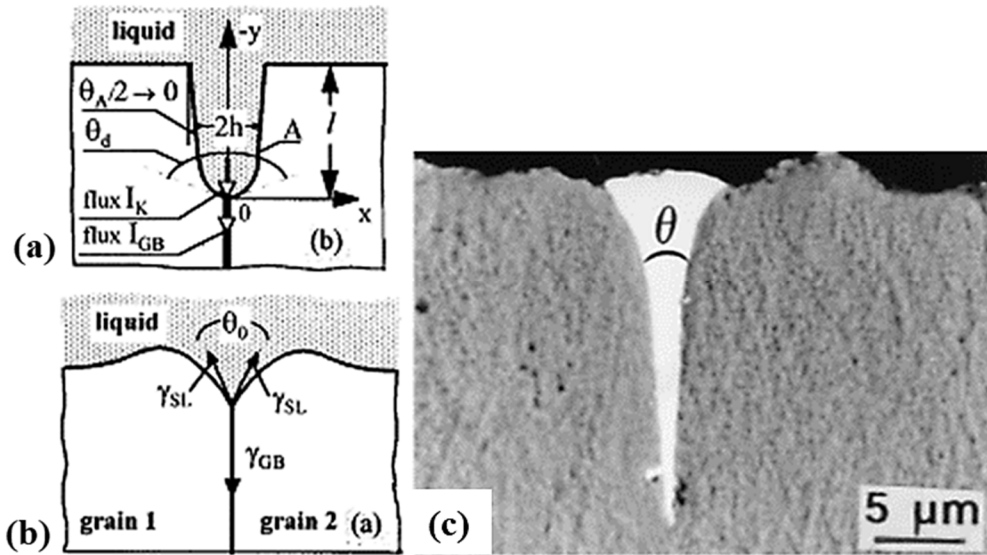


Figure 2.10: (a) & (b) Illustrations de la forme d'une fissure dans le modèle SADD [90], et (c) exemple de sillon causé par la dissolution du Cu dans le Bi liquide [77].

L'un des aspects le plus limitant des modèles *DCM* ou *SADD* est certainement le fait qu'ils prédisent une dissolution importante du MS avec de la pénétration du ML, alors qu'une majorité des couples fragilisants présentent une très faible solubilité mutuelle (qui est un des prérequis pour l'apparition de la FML). En effet, *Kamdar* questionne l'hypothèse selon laquelle la concentration de contraintes en pointe de fissure améliorerait ou affecterait à elle seule la capacité de solvation du ML [29].

2.3.6 Autres modèles de la FML

Les modèles *RSE*, *AIRC* et *AIDE* s'appliquent aux cas de FML où l'adsorption d'atomes du ML à la surface du MS produit une rupture fragile par clivage (suite à une réduction d'énergie de surface ou de forces cohésives du MS), ce qui se produit majoritairement dans les MS monocristallins. Les modèles *DCM* et *SADD* s'appliquent quant à eux aux MS polycristallins où la fragilisation se manifeste par une rupture fragile intergranulaire, induite par la pénétration ou le mouillage du ML dans les joints de grains du MS. Le caractère exclusif de chacun de ces modèles apparaît donc comme un inconvénient pour des cas de FML qui présentent des manifestations de fragilisation plus complexes. Par exemple, *Kolman et Chavarria* ont étudié la fragilisation de l'acier inoxydable 316L par le Ga liquide et ont conclu que la fragilisation de l'acier était l'action combinée de décohésions et d'un renforcement localisé de plasticité (modèles *AIRC* et *AIDE*) [69]. C'est aussi le cas du couple Bi liquide – Ni solide, où la pénétration du Bi liquide entraîne une dissolution du Ni à courte portée (modèle *SADD*) et une fissuration transgranulaire à longue portée (modèle *AIDE*) (Fig. 2.11 [92]).

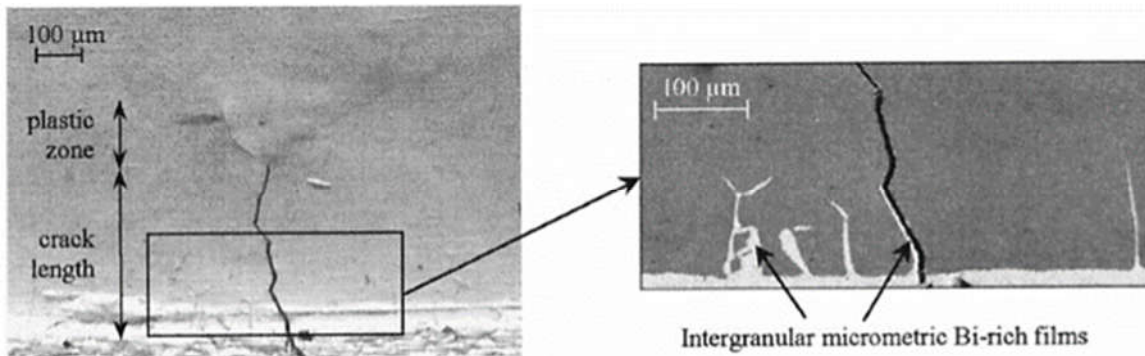


Figure 2.11: Illustration de fissurations intergranulaires dans le Ni polycristallin suite à une exposition au Bi liquide à 700°C pendant 1 heure [92].

Du fait du caractère empirique de la FML, il apparaît évident que les modèles existants ne permettent pas de rendre compte de l'ensemble du spectre des mécanismes de fragilisation recensés. Une explication possible à ces lacunes provient du fait que les modèles existants se focalisent davantage sur l'analyse des fissurations que sur les caractéristiques microstructurales du MS. De plus, tout comme le couple Ga-Al où la fragilisation sévère provoque une rapide propagation de fissures jusqu'à dissolution complète de l'Al, il existe d'autres cas de FML où la fragilisation provoque de considérables changements microstructuraux dans le MS. En effet, des études récentes ont mis en lumière des cas de FML où l'absorption ou la diffusion du ML dans le MS provoque une recristallisation du MS avec croissance de nouveaux précipités ou cristaux [93], [94]. Pour ces couples fragilisants, il serait donc nécessaire d'établir un nouveau modèle de FML basé sur l'analyse complète des changements microstructuraux du MS.

2.4 Aspects quantitatifs de la FML

Contrairement aux études qualitatives, les données quantitatives sur la FML n'ont pas été assez rapportées durant les dernières décennies. On pourrait mettre en cause la complexité des mécanismes observés ou l'environnement sensible créé par la présence du ML, néanmoins la validation des modèles théoriques par des données probantes demeure tout aussi importante.

Comme décrit dans la section précédente, les modèles existants de FML sont particulièrement centrés sur l'analyse de la formation et de la propagation des fissures dans le MS. En conséquence, la majorité des études quantitatives réalisées se sont d'avantage concentrées sur l'évaluation des vitesses de propagation de la rupture fragile – estimées entre 1 et 10^5 μm/s [31], [76]. Néanmoins, quelques études ont évalué des vitesses de pénétration du ML dans le MS : on peut citer le cas du Bi liquide qui pénètre dans les joints de grains du Cu polycristallin à une vitesse de 0,02 μm/s à 300°C [33] et le Ga liquide qui pénètre dans les films minces d'Al à des vitesses comprises entre 0,5 et 9 μm/s en fonction de la température ou de l'épaisseur du film [95], [96]. De plus, *Mirkin* a mis en évidence une dépendance parabolique de la diffusion (volumique et aux joints de grains) du Ga liquide dans le Sn solide en fonction du temps d'exposition à ~ 60°C-70°C (variant de 0,27 μm/s après quelques minutes à $1,2 \times 10^{-5}$ μm/s après 48h) [42].

De plus, certains auteurs ont rapporté les valeurs d'énergies d'activations de la nucléation de fissures pour les couples In-acier (155 ± 3.5 kJ/mol [47], [87]) et Ga-Ag (28.9 ± 4.8 kJ/mol [71]). Enfin, en se basant uniquement sur les données de tests de traction (sans prendre en compte les profondeurs de pénétration du ML), *Ichinose* a proposé une estimation grossière de l'expression du coefficient de diffusion du Hg liquide dans le laiton 70/30 et de l'amalgame Hg-3wt%Zn liquide dans l'Al [97]. Il apparaît ainsi que la cinétique de la fragilisation pour un couple ML-MS donné dépend fortement des conditions d'expositions du MS, mais aussi des mécanismes mis en jeu.

2.5 La FML dans un procédé de *rework* microélectronique

2.5.1 Utilisations bénéfiques de la FML et méthodes d'application du ML

Bien que l'apparition de la FML soit généralement non désirée, il existe de rares applications où sa nature destructrice a été utilisée à des fins bénéfiques. Par exemple, des études ont déjà exploité les cas de manifestation de la FML par pénétration du ML aux joints de grains du MS, afin de déclencher des fractures intergranulaires dans le MS pour isoler des grains individuels et ainsi faciliter leur analyse microstructurale (par exemple chez les couples fragilisants Pb-NiW [98], Ga-PbSn [99] ou Hg-CuZn [100]). Dans le domaine de l'encapsulation électronique en particulier, des études ont démontré l'utilité de la FML pour désassembler des composants électroniques grâce à la désintégration de leurs brasures d'interconnexions après une exposition au ML approprié (cas des couples fragilisants Ga-Al [27] et Bi-Cu [28]). Cette dernière utilisation de la FML pourrait surement être bénéfique pour un procédé de *rework* microélectronique – où un composant défectueux est enlevé et remplacé par un nouveau bon composant – à condition d'utiliser les bonnes méthodes et conditions d'exposition du ML nécessaire à la réussite du procédé. Cependant, la méthode d'exposition classique et simpliste (application manuelle du ML sur la surface du MS) qui pourrait être employée pour des composants possédant des brasures filaires externes (Fig. 2.12(a) [27]), serait difficile voire impossible à réaliser pour des composants plus complexes de type *Flip-Chip* par exemple – qui contiennent des milliers de billes de brasures d'interconnexions et dont les surfaces des brasures sont inaccessibles.

Pour un module *Flip-Chip* où la face active de la puce est connectée à son substrat grâce à une matrice de brasures d'interconnexions, le matériau ou résine de remplissage (*underfill*) – utilisé pour la protection mécanique et chimique des brasures – est généralement appliqué par écoulement capillaire dans le gap (ou espace) entre la puce et le substrat, pour s'assurer de la protection de la totalité des brasures [7]. Ainsi, à l'instar de l'*underfill*, le ML liquide peut être dispensé³ ou infiltré dans le gap entre la puce et le substrat pour pouvoir entrer en contact avec la totalité des brasures et les fragiliser simultanément (Fig. 2.12(b)). Cependant, des études ont montré qu'il existe certaines contraintes ou limitations liées à l'écoulement capillaire de l'*underfill* dans des petits gaps : ça peut être la présence de vides ou bulles d'air (entraînant un remplissage inhomogène) ou un temps d'écoulement très long [7], [101]. De plus, hormis les dimensions du gap en lui-même, il a été montré que les propriétés intrinsèques de l'*underfill*

³ Dans le cadre de ce projet de recherche, on s'intéresse aux modules *Flip-Chip* où l'*underfill* n'a pas encore été appliqué, et donc le gap entre la puce et le substrat est vide.

comme sa viscosité ou sa tension de surface (et donc son angle de contact avec le substrat) jouent un rôle important dans la capacité de l'*underfill* à s'écouler dans le gap [101], [102]. En effet, un remplissage rapide nécessite que l'*underfill* ait une faible viscosité (typiquement 10 à 100 mPa.s), une faible tension de surface (~ 20 à 30 mN/m) et un faible angle de contact ($< 60^\circ$) à la température de dispense [7], [101], [102].

De façon analogue, il devient possible de prédire que ces limitations pourront être présentes lors de l'écoulement d'un ML dans un gap *Flip-Chip*. Par exemple, le Ga liquide (qui est un bon candidat pour la fragilisation des brasures SAC) possède des propriétés particulières (viscosité dynamique assez faible (1,9 mPa.s) mais tension de surface très élevée (720 mN/m) à 30°C [51]) qui induisent un comportement à l'écoulement différent (fortes forces cohésives) comparé à d'autres fluides ordinaires comme l'eau. De plus, des études ont montré que ces propriétés ne changent pas beaucoup avec la température, par exemple à 300°C , la viscosité dynamique et la tension de surface du Ga liquide sont de 1,03 mPa.s [103] et 691 mN/m [104] respectivement. Cette tension superficielle très élevée engendre de grands angles de contact avec la majorité des substrats (entre 127° et 140°) [105], entraînant un mouillage partiel du Ga liquide, mais surtout des défis liés à son infiltration dans un espace restreint. En conséquence, la faisabilité et la réussite d'un tel procédé de *rework* de puces *Flip-Chip* (avec brasures d'interconnexions SAC) par l'utilisation de la FML au Ga, nécessiterait d'évaluer un moyen de conditionnement du Ga liquide qui permettra d'optimiser son infiltration dans le gap, pour une exposition de la totalité des brasures d'interconnexions.

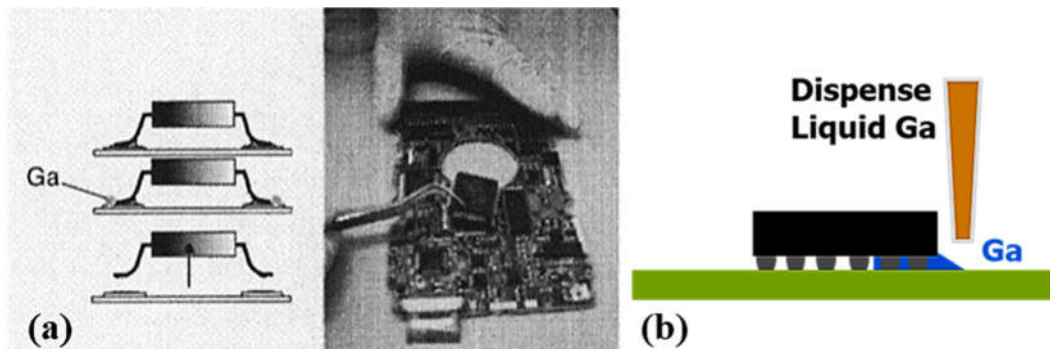


Figure 2.12: (a) Application manuelle du Ga liquide sur des joints en Al et retrait du composant [27], et (b) illustration de l'exposition des joints d'une puce *Flip-Chip* par écoulement du Ga liquide dans le gap entre la puce et le substrat.

2.5.2 Fiabilité du module final après la FML

Même si l'hypothèse de ce projet de recherche repose sur l'utilisation localisée du Ga liquide près des brasures SAC (et loin des autres composants du module), on peut se questionner sur l'éventuel impact que pourra avoir le Ga liquide sur l'intégrité du module final. En effet, bien qu'on se limite uniquement à l'étape du retrait de la puce défectueuse dans cette thèse, la réussite du procédé de *rework* dépendra de la fiabilité de tout élément qui aurait été en contact avec le Ga liquide durant le processus, soit la métallisation sous-jacente des brasures fragilisées et les nouvelles brasures formées à partir des brasures résiduelles fragilisées.

Différentes couches de métallisation relient les brasures à la puce (métallisation supérieure) et au substrat (métallisation sous-jacente), ce sont des contacts électriques qui garantissent la transmission de l'information entre la puce et les autres composants du module (Fig. 2.13). Préserver la métallisation sous-jacente des brasures contre une potentielle fragilisation apparaît donc essentielle afin de conserver l'intégrité des nouvelles brasures. Les composés intermétalliques (IMC) qui se forment lors de l'assemblage des puces à l'interface brasure/substrat sont le premier lien entre la brasure et le reste du module [11], [22] (Fig. 2.13). Évaluer l'effet du Ga liquide sur les IMC permettra donc de valider une subséquente protection ou exposition de la métallurgie sous-jacente des brasures fragilisées. La composition chimique des IMC dépend généralement de la nature de l'alliage de brasure et des contacts du substrat. Pour les brasures SAC formées sur des substrats avec contacts classiques en Cu, deux phases se forment généralement : le Cu_6Sn_5 et le Cu_3Sn [11], [22], [106]. Cependant, pour optimiser la fiabilité des joints, les nouvelles générations de substrats recouvrent les contacts en Cu par des finitions ENIG (*Electroless Nickel Immersion Gold*) [106]: c'est le cas pour la majorité des substrats de puces à interconnexions à pas fins – qui auront donc des IMC $(\text{Cu},\text{Ni})_6\text{Sn}_5$ et $(\text{Cu},\text{Ni})_3\text{Sn}$ [11], [22], [106]. On a vu précédemment que le couple Cu-Ga était recensé comme couple fragilisant, mais le Ni n'était pas susceptible à la FML au Ga liquide. Cependant, étant donné le caractère sélectif de la FML, l'interaction entre le Ga liquide et les IMC ne pourra être connu qu'après des analyses expérimentales conformes.

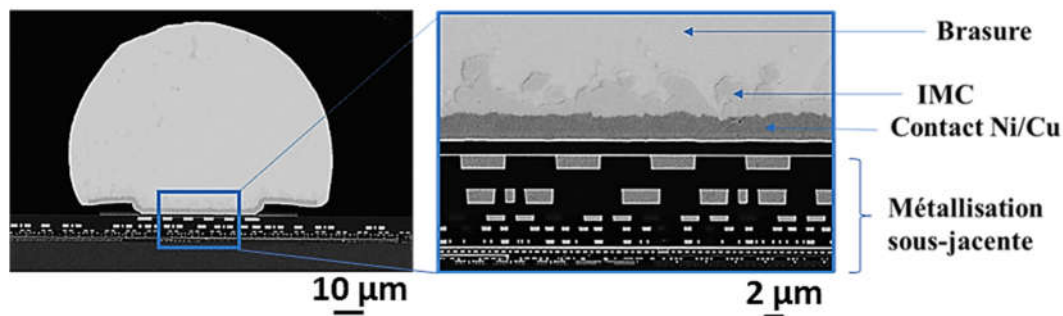


Figure 2.13: Image d'une brasure SAC en coupe transversale.

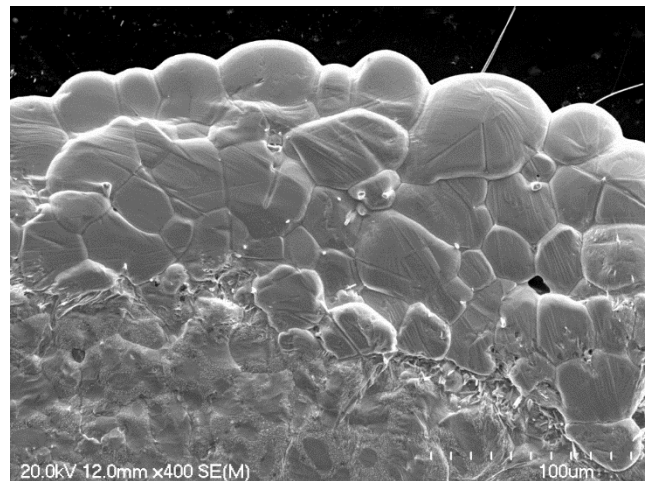
Aussi, pour garantir l'utilisation du module après le retrait de la puce défectueuse, les sites des brasures devraient être utilisables, c'est-à-dire qu'ils devraient idéalement avoir une épaisseur de brasures résiduelles fragilisées qui soit mouillable par les brasures de la nouvelle bonne puce. Ceci produira une différente composition chimique pour les nouvelles brasures formées lors du remplacement de la bonne puce : alliage Sn-Ag-Cu-Ga. Plusieurs études ont mis en évidence certaines propriétés positives que l'ajout du Ga pourrait avoir sur les brasures à base de Sn. En effet, il a été démontré qu'un faible ajout de Ga ($\sim 0.5\text{wt}\%$) dans des alliages de brasures avait l'effet d'améliorer leurs propriétés mécaniques (renforcement de la ductilité, amélioration de la tenue mécanique, de la microstructure et de la mouillabilité de la brasure) : c'est le cas des alliages Sn-8.55Zn-0.5Ag-0.45Al-0.5Ga [107], Sn-9Zn-0.5Ga [108], Sn-0.5Ag-0.7Cu-0.5Ga [109], et Sn-0.5Ag-0.7Cu0.05Pr-0.5Ga [110]. De plus, Yan et Xian ont montré que l'alliage Sn-0.7Cu-0.01Ga a une meilleure résistance à la corrosion saline et est donc le meilleur choix (comparé à l'alliage Sn-0.7Cu) pour les dispositifs électroniques dédiés aux équipements marins [111].

Ainsi, en garantissant le retrait de l'excédent du Ga liquide sur tout autre élément du module (bons composants voisins, surface du substrat ...), la FML des brasures SAC n'aura donc à priori aucun impact (sinon un effet positif) sur l'intégrité des nouvelles brasures. Néanmoins, l'effet du Ga liquide sur les IMC des brasures fragilisées doit être déterminé afin de pouvoir garantir la fiabilité du module final après la FML.

2.6 Conclusion

Les connaissances que nous avons du phénomène de la FML proviennent essentiellement d'observations empiriques, et au vu des études publiées sur ce phénomène, il est raisonnable d'attester qu'il reste encore beaucoup d'investigations à mener pour mieux le comprendre et peut être pouvoir le prédire. Dans cette optique, un effort particulier sera fourni dans ce projet de recherche pour étudier la fragilisation des alliages de brasures SAC dans leur globalité : évaluation des propriétés mécaniques des brasures fragilisées, analyse de l'évolution de la microstructure des brasures fragilisées, étude des mécanismes mis en jeu en fonction du degré de sévérité de la fragilisation, quantification de la pénétration du Ga liquide, conditionnement du Ga liquide pour son utilisation dans un espace restreint... Finalement, l'étude des manifestations de la FML repose sur une science imparfaite où toutes les interrogations n'ont pas encore été résolues à ce jour. Le défi de ce projet de recherche est d'autant plus grand, car il ne s'agira pas seulement d'étudier un couple fragilisant isolé, mais certainement de documenter la littérature avec de nouvelles compréhensions de ce phénomène et en particulier, l'applicabilité d'un tel phénomène à des fins bénéfiques.

CHAPITRE 3 – Gallium Liquid Metal Embrittlement of Tin-based Solder Alloys



A hypothesis is a novel suggestion that no one wants to believe. It is guilty, until found effective.
– Edward Teller

3.1 Avant-propos

Auteurs et affiliation :

Elodie Nguena : étudiante au doctorat, Institut Interdisciplinaire d'Innovation Technologique (3IT), Université de Sherbrooke.

David Danovitch : professeur, Institut Interdisciplinaire d'Innovation Technologique (3IT), Université de Sherbrooke.

Julien Sylvestre : professeur, Institut Interdisciplinaire d'Innovation Technologique (3IT), Université de Sherbrooke.

Richard Langlois : ingénieur, IBM Canada.

Serge Martel : ingénieur, IBM Canada.

Date de soumission : 14 février 2020, version révisée envoyée le 08 juillet 2020.

Revue : Metallurgical and Materials Transactions A.

Titre français : Fragilisation des alliages de brasures à base d'étain par le gallium liquide.

Contribution au document :

Une critique détaillée de la revue de littérature sur le phénomène de la FML a permis de relever les lacunes et limites des études existantes relatives aux compréhensions fondamentales de ce phénomène. Cet article contribue à la thèse en répondant au premier objectif de ce projet de recherche, à savoir de comprendre les mécanismes de fragilisation des alliages de brasures à base d'étain par le Ga liquide et de déterminer le modèle de fragilisation correspondant. De plus, alors que la majorité des études recensées étudient des cas de FML de fragilisation d'un métal solide (MS) par un métal liquide (ML), cet article étudie aussi l'impact des éléments d'alliages sur les mécanismes de fragilisation en vue d'évaluer les changements ou similitudes comparé à la fragilisation de l'étain pur.

Résumé français :

La fragilisation des brasures à base d'étain (Sn) par le gallium liquide (Ga) est rapportée. L'exposition au Ga liquide entraîne une dégradation des propriétés mécaniques intrinsèques de la brasure en raison de sa transition ductile à fragile. Des modifications importantes de la microstructure de la brasure accompagnent cette dégradation et sont majoritairement associées à une recristallisation spontanée du Sn lors de la diffusion de Ga dans la brasure. Une étude détaillée de l'évolution de la microstructure de la soudure identifie le processus de recristallisation comme étant une recristallisation statique continue (*C-SRX*). En tenant compte des mécanismes de transport atomique ainsi que de la création et de la propagation de défauts, un nouveau modèle de fragilisation par métal liquide (FML) est proposé ici, à savoir le modèle d'évolution de la recristallisation induite par diffusion (*Diffusion Induced Recrystallization Evolution – DIRE*).

Note : Suite aux commentaires du jury lors de la défense de thèse, des notes de bas de page ont été ajoutées pour clarifier certains points.

3.2 Article

3.2.1 Abstract

We report on the embrittlement of tin (Sn) based solder by liquid gallium (Ga). Exposure to liquid Ga results in a degradation of the intrinsic mechanical properties of the solder due to its ductile-to-brittle transition. Important changes in the solder microstructure accompany this degradation and are predominantly associated with a spontaneous recrystallization of Sn during Ga diffusion into the solder. A detailed investigation of the solder microstructure evolution identifies the recrystallization process as a Continuous Static Recrystallization (C-SRX). Taking into account mechanisms of atomic transport as well as the creation and propagation of defects, a novel liquid metal embrittlement (LME) model is herein proposed, namely the *Diffusion Induced Recrystallization Evolution* (DIRE) model.

Keywords: Liquid Gallium, Liquid Metal Embrittlement, Tin-based Solder Alloys, Lead-Free Solder, Solder Microstructure, Diffusion, Recrystallization.

3.2.2 Introduction

Liquid Metal Embrittlement (LME) is defined as a phenomenon where ductile metals exposed to specific liquid metal environments may become brittle [33], [34]. It has been predominantly studied as a failure mechanism to avoid in industrial processes [26], [29]. Nevertheless, a limited number of investigations have leveraged the destructive nature of this phenomenon for a useful purpose, in particular for facilitating the removal of defective microelectronic devices by weakening the metallic interconnections of those devices [27], [112], [113]. While previous publications have provided detail as to how the phenomenon would be leveraged for such an application [113], [114], this paper seeks to more deeply understand the mechanisms behind the LME of the tin-silver-copper (Sn-Ag-Cu) alloy, the most prevalent material used for device interconnections [9], [115].

It is generally recognized that LME is a “specific” phenomenon, where only certain liquid metals (LMs) can embrittle a particular solid metal (SM). Despite the fact that this phenomenon has yet to be fully explained, researchers have established non-exhaustive criteria to identify an embrittling SM/LM couple, based on empirical observations [26], [36], [38]. Generally, embrittling couples must have low mutual solubility, low electronegativity difference and not form any Intermetallic Compound (IMC), although some exceptions have been observed [34], [38]. Among the SM/LM couples studied, the nontoxic liquid gallium (Ga) is one of very few LMs (along with mercury) observed to embrittle all three solid metals of interest, namely Sn, Ag and Cu [26], [29]. However, there is no complete study on the embrittlement by a LM of a solid alloy, let alone the specific case of liquid Ga embrittlement of the Sn-Ag-Cu alloy. It is therefore the purpose of this paper to evaluate the changes in physical and mechanical properties of Sn-based solder alloys embrittled by liquid Ga and construct a scientifically sound model for such embrittlement.

Earlier work investigating LME mechanisms has often focused on crack tip propagation [26], [32], though results often revealed that the intrusion of the liquid metal in a propagating crack

can be a critical challenge for proper interpretation [38]. Other models were solely based on the responses of the SM to mechanical solicitations while exposed to a LM [29]. In this paper, a new model is proposed based not only on fracture mechanisms and mechanical properties, but more importantly on the microstructural observations of the complex physical processes that take place during the solder embrittlement.

3.2.3 Experimental procedure and methodology

Experiments were conducted with two different solder types: individual SAC305 (96.5%Sn-3%Ag-0.5%Cu) solder balls of 600 μm diameter connected to the bottom side of a Ball Grid Array (BGA) assembly, and individual pure Sn solder wires of 500 μm diameter. The purpose of evaluating both solder types was to determine the impact of the alloying elements on solder embrittlement behavior. While current trends in device miniaturization often use smaller solder interconnect geometries, these sizes facilitated manipulation and provided a good volume for characterization. BGA assemblies were provided by IBM. The gallium and pure tin solder wires, both of 99.9999% metal purity, were purchased from Sigma-Aldrich.

The solder balls were exposed to liquid Ga by manually dispensing drops of liquid Ga adjacent to the ball sites at room temperature with the aid of an optical microscope. The liquid Ga would normally contact several balls. While difficult to precisely control the liquid Ga quantity (because of its stickiness), a general classification of the different quantities used was possible by visually comparing deposited liquid Ga volume to the solder ball size. The classifications consisted of low volume (thin layer of liquid Ga), nominal volume (Ga:solder ratio of less than 1:4) and large volume (Ga:solder ratio of about 1:2). The contact was maintained for various times of exposure and for a range of temperatures (using a hot plate) in order to examine the impacts of these parameters on embrittlement severity. The ranges of time and temperature of exposure used were 15-60 min and 50-110°C ($\pm 3^\circ\text{C}$) respectively. Following such exposure, excess liquid Ga was then removed from the BGA assembly by siphoning and wiping. Experiments to investigate the effect of liquid Ga quantity on embrittlement rates were achieved by placing additional liquid Ga on one or more sides of the solder ball.

Since effective wetting of the LM onto the SM is a prerequisite condition for LME to occur [26], [29], some studies have proposed surface treatments to remove LM or SM oxides that might prevent such wetting [34]. Early experiments in this study demonstrated that neither Sn oxide nor Ga oxide prevented embrittlement occurrence, as long as the Ga oxide skin could be broken to release the liquid Ga onto the solder surface. The fact that there is no particular requirement on solder surface treatment indicated a strong embrittlement compatibility for this liquid Ga/solder couple.

To investigate the ductile-to-brittle transition, the exposed solder balls as well as unexposed reference solder balls were evaluated for shear strength using a Dage 4000Plus Bond tester tool. Parameters used for these tests were a shear rate of 300 $\mu\text{m/s}$, a shear height of 50 μm and a fallback level of 30% of the peak level detected. Microstructural and compositional characterization of the solder before and after exposure to liquid Ga were conducted by surface and cross-sectional Scanning Electron Microscopy (SEM) and Energy Dispersive X-Ray Spectroscopy (EDS) analysis with a ZEISS LEO 1560 SEM. X-ray mapping and Electron Backscatter Diffraction (EBSD) analysis (including data treatment with Tango module of Oxford Instruments HKL Channel 5 software) used a JEOL JSM-6400F SEM coupled with an

Oxford Nordlys detector to evaluate and identify the recrystallization process of studied samples.

3.2.4 Results and Discussion

3.2.4.a Physical and Mechanical Properties Evolution of SAC305 Solders Embrittled by Liquid Ga

Figure 3.1 shows optical images of a matrix of reference SAC305 solder balls with their characteristic silvery-like appearance (Fig. 3.1(a)), and a matrix of these solder balls after exposure to liquid Ga (Fig.3.1(b)). The visible changes (dull appearance and slight volume loss) suggest a Ga-SAC interaction that may be LME.

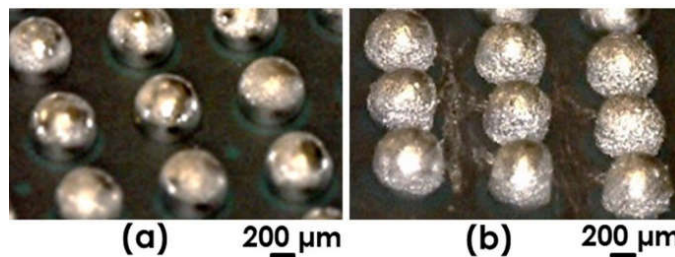


Figure 3.1: Optical images of (a) reference SAC305 solder balls and (b) exposed SAC305 solder balls (15min at 90°C) after liquid Ga excess removal.

Liquid Ga exposure was then studied across a range of time and temperature, using mechanical ball shear testing to evaluate the influence of these parameters on the degree of embrittlement. Figure 3.2 shows maximum shear strengths at the rupture point of the solder balls for the various exposure conditions as well as for unexposed solder balls. Each condition comprised a population of eight solder balls. Results show that all solder balls exposed to liquid Ga failed at lower shear forces than unexposed ones, with a relative decrease ranging from 10% to 60%. We observe that increasing the exposure temperature or the exposure time to liquid Ga leads to a decrease in maximum shear strength, but with a significantly higher impact of temperature than time within the ranges explored.

The magnitudes of the error bars of exposed solder balls were significantly greater than that of unexposed solder balls, suggesting the presence of an unconsidered variable. Subsequent visual observation of the manual approach used to dispense liquid Ga revealed a significant difference in liquid Ga volume surrounding individual balls (Fig. 3.3). To validate the impact of this variable, an additional experiment was conducted where the volume of liquid Ga was varied.

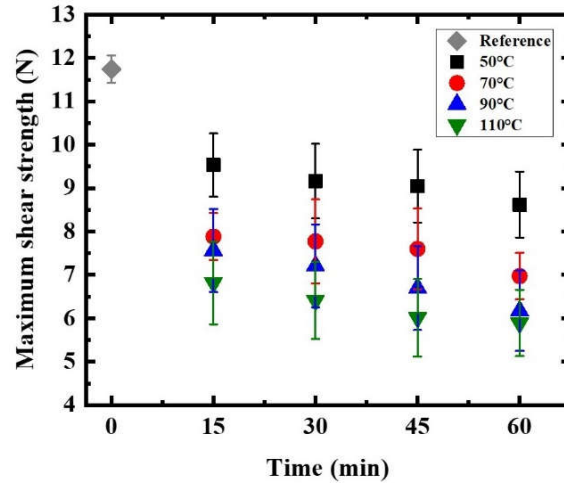


Figure 3.2: Effects of exposure time and temperature on the maximum shear strength for a group of SAC305 solder balls (the dots and error bars represent the mean and standard deviation of the maximum shear strength for a population of eight solder balls).

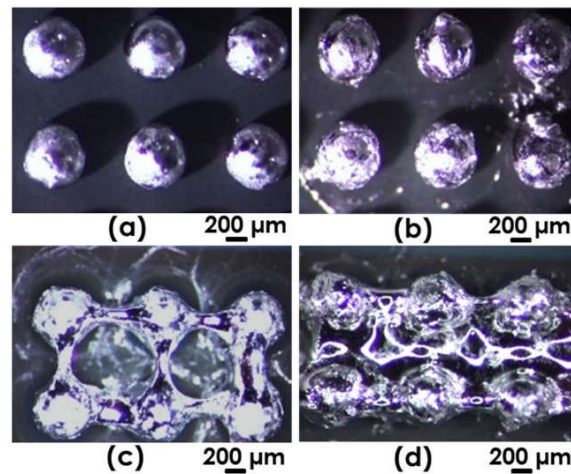


Figure 3.3: Optical images of (a) reference SAC305 solder balls and SAC305 solder balls during exposure with (b) low volume of Ga (thin layer of Ga), (c) nominal volume of Ga (less than 1:4 in Ga:solder volume ratio) and (d) high volume of Ga (about 1:2 in Ga:solder volume ratio).

The stress-strain results shown in Fig. 3.4 demonstrate a clear dependence of the shear resistance on the amount of Ga exposed to the solder ball for 45 min at 110°C. High Ga:solder volume ratios led to a decrease in solder shear resistance as compared to the nominal Ga:solder volume ratios. This suggests that the variability in maximum shear strength values in Fig. 3.2 for a given condition might have been caused by insufficient control in liquid Ga volume/location. It can be further inferred that a minimum amount of liquid Ga is required in order to maximize embrittlement. Further evidence of the impact of liquid Ga quantity is seen in Fig. 3.5, where a SAC ball exposed to a sufficiently large quantity for 15 min at 110°C led to a complete disintegration of the ball, whereas lesser quantities under the same condition yielded only a 50% reduction in shear resistance (Fig. 3.2). These results also demonstrate the full extent to which the liquid Ga embrittlement can occur in SAC solder.

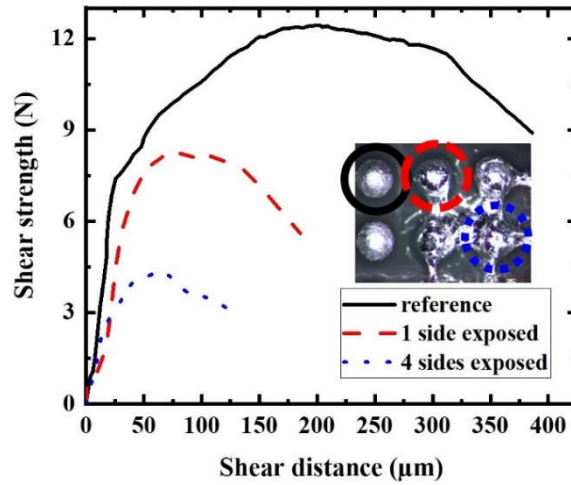


Figure 3.4: Effects of the quantity of liquid Ga used on the maximum shear strength for three SAC305 balls tested at 110°C for 45min (rupture at 12.43N for the reference ball, 8.31N for the one side exposed ball and 4.31N for the 4 sides exposed ball).

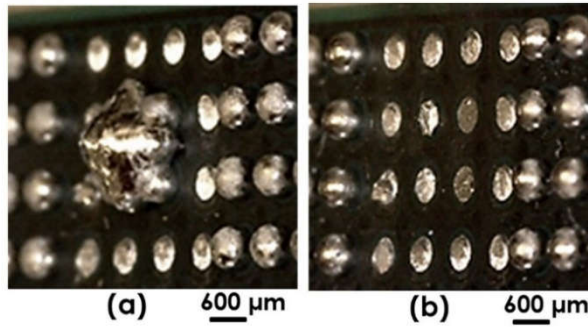


Figure 3.5: Optical images of SAC305 solder balls (a) exposed to a very large amount of liquid Ga (more than 2:1 in Ga/solder volume ratio) then (b) after 15 minutes at 110°C followed by liquid Ga removal, where total disintegration of the solder is observed.

Further study of Fig. 3.4 provides insight into how liquid Ga exposure affects the intrinsic mechanical properties of solder. While the reference solder presents a typical ductile stress-strain curve with an explicit linear elastic region and a curved plastic region, exposed solder has a lower elastic limit and a reduced plastic region characteristic of brittle fracture [116]. This transition from ductile to brittle fracture is further validated in Figure 3.6. Here, the reference solder has a fracture surface characteristic of ductile fracture with a continuous flat surface, elongation of upper solder borders towards the shear direction and the presence of dimples at the bottom solder border after a fracture. With increased exposure and resultant decreasing solder shear resistance, the fracture surface shows a progressive combination of elongation and net breaks into a high surface roughness, cleavage-like zone characteristic of a brittle fracture [34], [116].

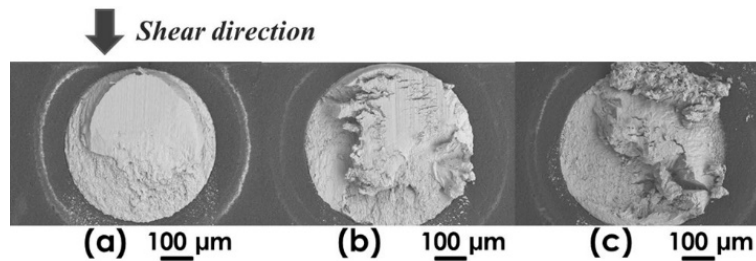


Figure 3.6: SEM pictures on surfaces of sheared SAC305 solder balls sites for: (a) unexposed solder balls (rupture at 11.7 N), (b) balls exposed to liquid Ga at 90°C for 15min (rupture at 8.5 N) , and (c) 90°C for 60min (rupture at 6 N).

3.2.4.b Microstructure Evolution of SAC305 Solders Embrittled by Liquid Ga

➤ Liquid Ga Penetration into SAC305 Solders

To better understand the ductile-to-brittle transition observed in the previous section, a series of microstructural analyses were conducted at various stages of liquid Ga exposure. Fig. 3.7 shows the cross-sectional SEM images and their corresponding Sn and Ga EDX mappings for an unexposed solder ball and exposed solder balls at different exposure times and temperatures, where Ga was dispensed to envelop the entire solder surface. Compared to the smooth, uninterrupted spherical shape of the reference ball, the contours of exposed balls present progressively increasing irregularities and solder volume loss. The Ga EDX mapping shows how the liquid gallium infiltrates the solder with increased time and temperature of exposure. A region devoid of Ga is observed in Fig. 3.7(b), where limited penetration prevents Ga from reaching the inner-most portion of the ball. It is interesting to note that the Ga delimitation corresponds to grain delimitation observed in the SEM image.

Further exposures (Figs. 3.7(c) and 3.7(d)) show progressively wider channels of Ga corresponding to a lack of Sn in these channels. The presence of these liquid Ga channels throws light on the previously observed reduction in shear resistance of the solder and its eventual disintegration. Indeed, if a solder portion is only bound to neighbor solder portions by a liquid and its surface tension, it can more freely detach itself, with the separation interface within the liquid channel exhibiting a brittle fracture appearance in much the same way that a crack would. If multiple local losses of cohesion exist, then a brittle fracture occurs, similar to a crack propagation. Finally, further Ga channel formations and correspondingly smaller solder segments lead to eventual solder disintegration.

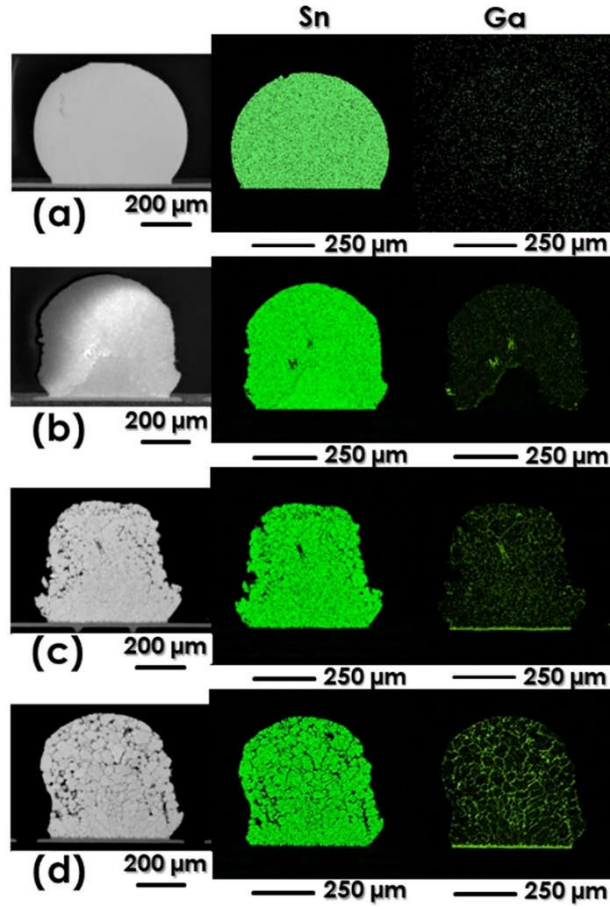


Figure 3.7: Cross-sectional SEM images and corresponding EDX mapping of (a) unexposed reference SAC305 solder ball and exposed SAC305 solder balls for (b) 70°C-15min, (c) 110°C-15min, (d) 110°C-45min respectively.

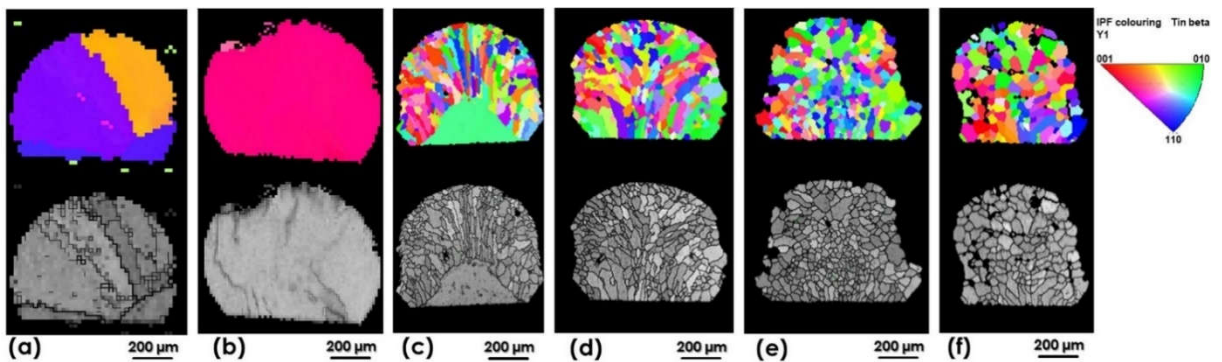


Figure 3.8: Cross-sectional grain boundary SEM and EBSD images for (a) & (b) unexposed reference SAC305 solder balls, and for exposed SAC305 solder balls for (c) 70°C-15min, (d) 70°C-45min, (e) 110°C-15min and (f) 110°C-45min respectively.

Figure 3.8 shows cross-sectional grain boundary SEM images and their corresponding EBSD scans for two reference solder balls and four solder balls exposed to liquid Ga at different stages of the embrittlement. While reference solder balls present a typical SAC305 grain structure of one or a few large grains [115], the exposed solder balls have several grains with well-defined orientations. These new randomly oriented grains suggest an alternative mechanism of grain evolution than simple grain fragmentation and rotation. While large liquid Ga channels (Figs. 3.7(d) and 3.8(f)) would enable a simple grain rotation to induce the multiple orientations, these same multiple orientations already exist in the earlier stages of embrittlement. (Figs. 3.7(b) and 3.8(c)) with close-packed grains. Furthermore, a non-linear evolution of grain shapes and sizes is observed, progressing from thin lamellar (Fig. 3.8(d)) to thin round (Fig. 3.8(e)) then thick polygons (Fig. 3.8(f)) with increased exposure conditions. Such changes in shape, size and orientation would be consistent with a grain recrystallization and growth phenomenon [117].⁴

➤ ***Recrystallization Process of SAC305 Solders Exposed to Liquid Ga***

Recrystallization is generally defined as a process in which larger deformed grains are replaced by smaller strain-free or dislocation-free grains [117]. Figure 3.9 shows the presence of local misorientations on reference solder balls (Figs. 3.9(a) and 3.9(b)) and those exposed to liquid Ga (Figs. 3.9(c) and 3.9(d)). These local misorientation maps assess the local plastic strain or dislocations density by displaying only small orientation changes ($<5^\circ$) locations [118]–[120]. Dislocations are quite present in the reference solder balls, which may be explained by the fact that it is harder for larger grains to maintain a homogeneous structure without defects. With increased liquid Ga exposure, the density of dislocations seems to decrease and the microstructure tends towards a new dislocation-free grain structure. On a macroscopic scale, this would suggest some degree of recrystallization.

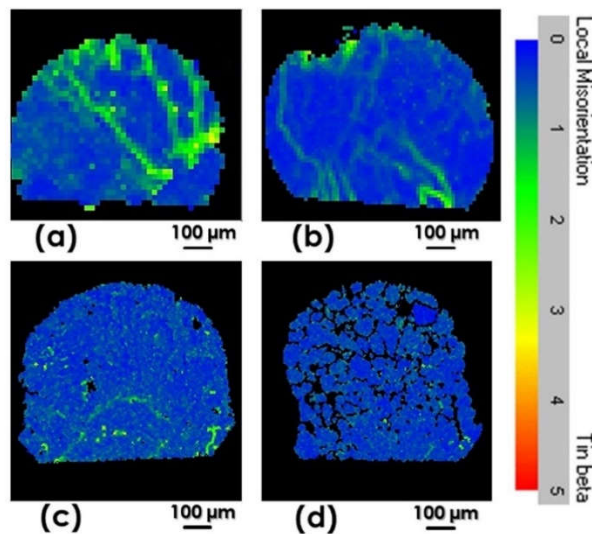


Figure 3.9: Local misorientations (dislocations) maps of cross-sectional EBSD images for (a) & (b) unexposed reference balls and for exposed SAC305 solder balls for (c) 70°C-15min and (d) 110°C-45min respectively.

⁴ Chaque condition d'exposition des Figures 3.7 et 3.8 a été répétée deux fois, et des évolutions similaires de la microstructure des brasures ont été observées (de même que pour d'autres conditions d'expositions qui ne sont pas présentées ici : à 50°C et 90°C).

In order to assess whether a recrystallization process has indeed occurred during the embrittlement, a misorientation angle analysis between grains and on individual grains was conducted using cross-sectional EBSD images. Figure 3.10 presents a misorientation angle histogram – i.e. Low Angle Grain Boundaries (LAGB) vs. High Angle Grain Boundaries (HAGB) fraction – for unexposed reference and exposed solder balls. LAGB (i.e. less than 15°) are generally used to define lower misorientation angles between neighboring sub-grains in an individual grain, while HAGB (i.e. greater than 15°) are generally used to define higher misorientation angles between neighboring grains [121], [122]. A significant presence of HAGB is indicative of recrystallization [115]. For reference solder balls, only LAGB exist for the single-grain specimens while a large fraction of LAGB along with near-60° boundaries (twin grains) exist for the multigrain specimens. This is characteristic of typical ‘as-reflowed’ solder balls [115], [123]. On the other hand, a very low fraction of LAGB is present in all exposed solder balls (Fig. 3.10), confirming that grain recrystallization has occurred in conjunction with the reduction in lattice distortions or dislocations noted in Fig. 3.9.

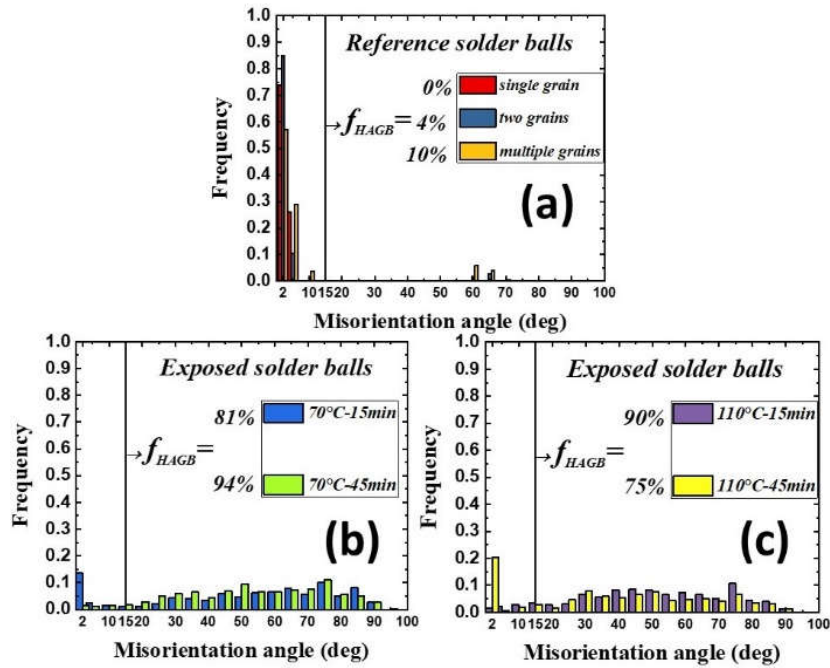


Figure 3.10: Misorientation angle histograms for (a) unexposed reference SAC305 solder balls (for different reference solder balls microstructures) and exposed SAC305 solder balls for (b) 70°C-15min & 70°C-45min, and (c) 110°C-15min & 110°C-45min respectively.

Furthermore, the evolution of HAGB fraction is quite in agreement with the non-linear solder microstructure evolution observed in Fig. 3.8. Limited exposure (Fig. 3.10(b)) corresponding to exposure conditions in Figs. 3.8(c) and 3.8(d)) results in a progressive appearance of HAGB where the few large grains split into numerous small lamellar grains. It is interesting to note the very low LAGB fraction in these small newly-formed grains (<10%), which is consistent with dislocation-free or strain-free structures. Finally, a slight decrease in HAGB fraction (Fig. 3.10(c) corresponding to exposure conditions in Figs. 3.8(e) and 3.8(f)) is consistent with the slight grain growth in the polygonal-shaped grains.

A similar analysis conducted on a single-grain solder ball with localized liquid Ga exposure (Fig. 3.11) confirmed that the HAGB occurrence is directly linked to the presence of new recrystallized grains that form after Ga penetration and are highly disoriented one to another. Whereas the entire bulk solder exhibits a generally low HAGB fraction of 20% (insert (i) of Fig. 3.11), the top region of the solder penetrated by Ga exhibits a high HAGB fraction of 79% (insert (iii) of Fig. 3.11).

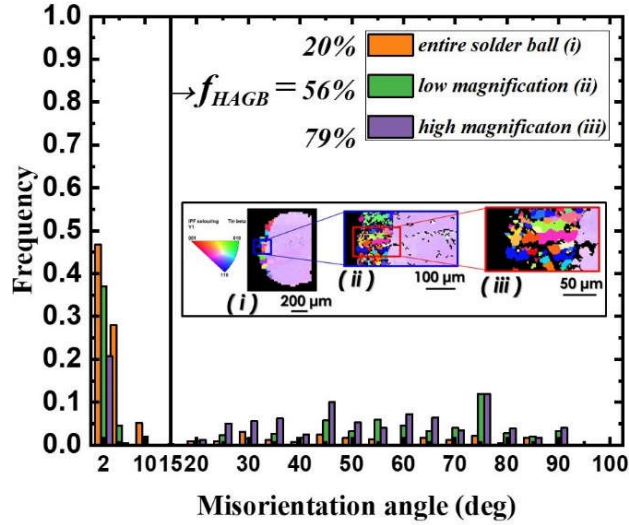


Figure 3.11: Misorientation angle histograms for a partially exposed SAC305 solder ball with a little quantity of Ga on top of the ball at room temperature. (The different histograms represent (i) the entire solder ball and the exposed solder region at (ii) low magnification and (iii) high magnification respectively. The insert shows the corresponding EBSD scans).

Since the analysis of LAGB vs. HAGB distributions does not confirm whether partial or full recrystallization has occurred [124], a complementary study based on recrystallization rates was performed on reference and exposed solder balls (Fig. 3.12). Consistent with classifications in the literature, grains are further classified by the average misorientation of their neighboring points. A grain with average misorientation that exceeds the defined minimum angle for a sub-grain (2° in this study) is categorized as a deformed grain. If the average grain misorientation is under 2° but the misorientation from sub-grain to sub-grain is above 2° , it is considered to be a sub-structured grain. All the remaining grains are classified as recrystallized, i.e. grains where both their average misorientation and their sub-grain misorientations are lower than 2° . This latter group is defined as the recrystallized fraction [125]–[127].

Applying this same analysis to our study, we observe that an unexposed single-grain reference solder ball presents itself as a sub-structured grain, i.e. 0% recrystallized grains (Fig. 3.12(a)). Similar observations were made for multi-grain reference solder balls where sub-structured grains were predominant. Solder balls exposed to liquid Ga induced a spontaneous recrystallization, i.e. 85% recrystallized grains (Fig. 3.12(b)) followed by a further increase i.e., 92% recrystallized grains for enhanced Ga penetration (Fig. 3.12(c)). Finally, a decrease in the recrystallized grain fraction in favor of an increase in the sub-structured grains fraction i.e., 65% recrystallized grains (Fig. 3.12(d)) is observed. These results support a spontaneous partial solder recrystallization that progresses to full solder recrystallization as Ga penetration

progresses, followed by an increase in sub-structured grains fraction associated with some dislocation formation and expansion during the grain growth process.

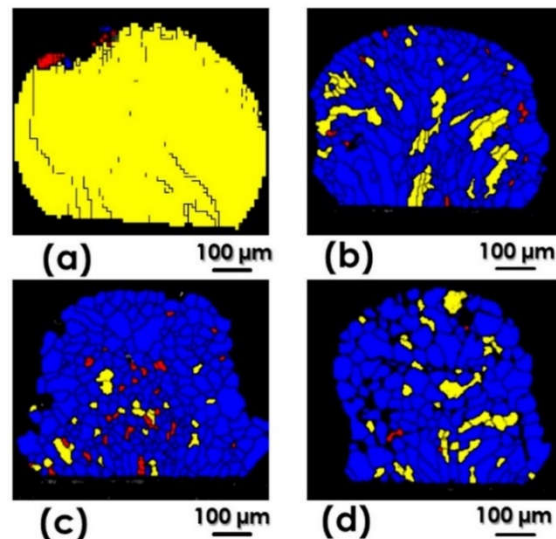


Figure 3.12: EBSD scans of recrystallization rates of (a) unexposed reference SAC305 solder ball and exposed SAC305 solder balls for (b) 70°C-15min, (c) 110°C-15min and (d) 110°C-45min respectively (recrystallized grains in blue, sub-structured grains in yellow and deformed grains in red).

➤ **Role of Alloying Elements in the Microstructural Evolution SAC305 Alloy during Ga LME**

To determine whether the initial alloying elements present in the reference solder contributed to the microstructural evolution during Ga LME of a SAC305 alloy, similar experiments were conducted where pure Sn solder was exposed to liquid Ga. Figure 3.13 shows how the pure Sn changed after 3 min of exposure at 100°C. The fracture interface is clearly brittle and a new multi-grain microstructure is present. Facies of newly formed grains after solder recrystallization are also evident.

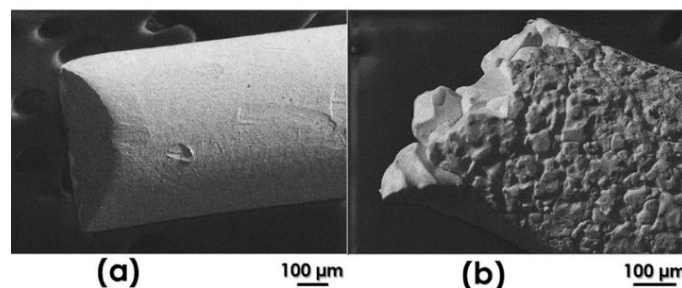


Figure 3.13: SEM images of (a) reference pure Sn solder wire and (b) exposed pure Sn solder wire for 3min at 100°C.

Cross-sectional analysis in Fig. 3.14 identified the same embrittlement pattern for the pure Sn solder as previously found on SAC305 solder. Indeed, the EBSD scan shows an evolution in solder structure from a few large grains for unexposed pure Sn specimens to multiple small grains for exposed specimens. The EDX mapping confirms that the new solder microstructure consists of small Sn grains separated by channels of liquid Ga, similar to the observations of SAC305 solder in Figure 3.7(d).

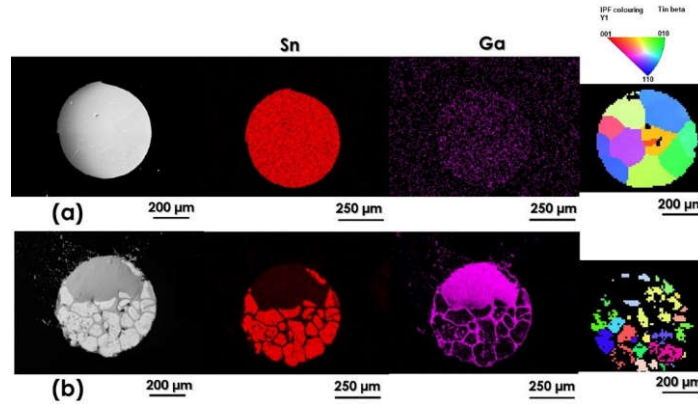


Figure 3.14: Cross-sectional SEM images and corresponding EDX mappings and EBSD scans of (a) reference pure Sn solder wire and (b) exposed pure Sn solder wire at room temperature.

In typical SAC305 solder, Ag, is present in the form of large (hundreds of microns in size), plate-like or rod-like Ag_3Sn IMC or as elemental particles dispersed within the SAC eutectic matrix [9], [128], [129]. While no evidence of a major contribution of these Ag_3Sn IMC have been detected in the solder microstructure evolution under liquid Ga exposure (within the range of exposure conditions in this study), a more thorough investigation would be necessary to determine whether the alloying element can play a role in the rate of the embrittlement. This could be achieved by an IMC extraction after adequate chemical etching for proper Ga exposure, which was beyond the scope of this work.

Based on this series of observations, it is postulated that, in Sn-based solders with minor alloying elements, the driving LME couple is Ga-Sn and that similar mechanisms are in play so long as Sn is the principal solder component.

3.2.4.c Mechanisms and Proposed Model for Liquid Ga Embrittlement of Sn-Based Solder Alloys

In this section, we attempt to establish a complete model of liquid Ga embrittlement on Sn-based solder alloys based on mechanisms identified at different stages of the embrittlement and through comparison to previous work [113].

➤ Ga Wetting

It is well established that the first condition for LME occurrence is good wetting of the solid metal surface by the liquid metal [26], [38]. Liquid Ga is known to instantly form a thin oxide layer (~ 0.7 nm thick) when it is handled in an oxygen-containing atmosphere. This oxide promotes wetting and adherence to almost all surfaces, in particular solid metal surfaces [130]. Such behavior has been previously attributed to the fact that breaking its oxide layer will lead to the formation of a strong bond between the new oxide layer connecting the solid metal surface, the liquid Ga and the old oxide layer [131]. Since all tests in this study were performed in an ambient atmosphere, a Ga oxide surface layer was always present. We propose that the Ga oxide layer was broken when the liquid Ga was manually brought into contact with the solder surface, since the typical mechanical strength necessary for rupturing such an oxide (~ 0.5 - 0.6 N/m for the eutectic Gallium-Indium alloy [130]) would be easily achieved when the dispenser tip containing liquid Ga contacted the solder surface. This was confirmed by a strong adhesion

of liquid Ga to the solder surface to the point that it was impossible to completely remove the excess liquid Ga by wiping or rinsing. The presence of this thin layer of excess liquid Ga is visible in Fig. 3.1(b). We therefore surmise that good wetting and strong adhesion has indeed occurred between the liquid Ga and solder surface, further suggesting strong covalent atomic bonds between the two, probably through chemisorption.

➤ Ga Diffusion

Having successfully reached the solder surface through wetting, Ga atoms begin to diffuse into the solder volume, preferentially through lattice defects i.e. grain boundaries, dislocations or the eutectic matrix. To validate this aspect, an experiment was conducted where liquid Ga was deposited directly onto one extremity of a reference SAC305 solder cross-section sample held horizontally. Ga diffusion through the solder eutectic matrix is clearly observed at the onset of embrittlement, as seen in Fig. 3.15(b). The β -Sn dendrite branches, having fewer defects, appear mostly unaffected. Diffusion then progresses into the remainder of the solder volume. After three days at room temperature, the Ga was fully depleted from its deposition region without having displaced onto the solder surface; rather, it completely diffused into the solder volume (Fig. 3.15(c)). At this point, four distinct diffusion zones (Fig. 3.15(d)) are noted. Due to a limited quantity of available Ga, we observe an unexposed zone at the bottom of the solder ball (Zone I) where the Ga diffusion would no longer proceed. Proximate to this zone is a region of crack propagation (Zone II) due to higher localized stresses caused by the high Ga atom concentration and resultant defects in the solder volume. Solder microstructure changes observed after further Ga diffusion (Zone III) were shown in the preceding section to be associated with the formation of a multi-grain structure. Finally, there is evidence of atomic inter-diffusion (Zone IV) where Sn diffusion has occurred in the Ga volume. This inter-diffusion suggests a strong propensity for mutual diffusion between Sn and Ga as supported by the Sn-rich solid solution phase observed in the Ga-Sn phase diagram [132] and by similar observations in the literature [133].

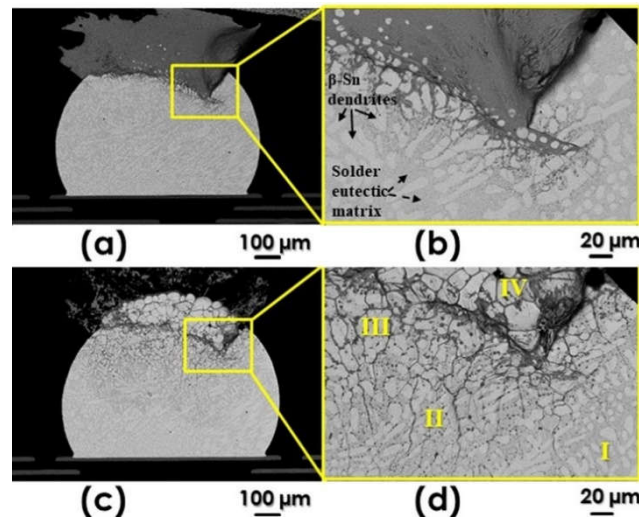


Figure 3.15: Ga penetration evolution after (a) & (b) 30min and (c) & (d) 3 days of exposure at room temperature. The different identified zones in (d) stand for: (I) an unexposed zone, (II) a crack propagation zone, (III) a zone with solder microstructure changes, and (IV) and an atomic inter-diffusion zone.

➤ Solder Recrystallization

One of the earliest studies of quasi-spontaneous recrystallization of Sn under the action of liquid Ga was carried out by the *Reh binder* team in the 1960s. They observed that, at room temperature and without the application of external mechanical loads, a Sn single crystal exposed to liquid Ga becomes polycrystalline with differently oriented crystals [134]. Later, Mirkin investigated the crystal orientation evolution in time [70]. He examined the variation in absolute and relative intensity of X-ray diffraction produced by one Sn crystal of several mm in size, which had been held in contact with gallium for up to 384 hours at room temperature. His results show that there was an increase in the height of the intensity peaks, indicating the formation of several crystals as result of recrystallization. After several hours of Ga exposure, a coalescence took place. Splitting and displacement of the intensity peaks were observed, indicating crystal splitting into misaligned grains and, at the same time, a combination of slightly misaligned crystals. Similar behavior for the Ga-SAC305 solder couple was demonstrated in the previous section.

To more deeply understand the recrystallization process, a detailed analysis of the Sn matrix evolution based on solder microstructure features was conducted using high magnification SEM observations. Figure 3.16 shows such images for an unexposed solder ball and exposed solder balls at different exposure times and temperatures. The Ga diffusion into the solder volume progressively transformed the solder microstructure from a compact volume into a new multi-grain structure. The unexposed solder in Fig. 3.16(a) presents a typical SAC305 microstructure, consisting of pure β -Sn dendrites surrounded by a SAC eutectic matrix [9]. When the Ga contacts the solder surface (Fig. 3.16(b)), it first diffuses homogeneously through the eutectic matrix as previously found in Fig. 3.15(b). In the early stages of the embrittlement, the SAC eutectic matrix is still present but in smaller proportions relative to the pure Sn phase; the corresponding EDX mappings reveal the presence of Ga only in the eutectic matrix (Fig. 3.16(b)). The progressive Ga diffusion leads to an increase in the number of defects in the eutectic matrix until lattice reorientation occurs, thus creating a grain arrangement with less defects. According to the EDX mappings, this arrangement appears to be Sn-mainly grains with dispersed Ga atoms segregated preferentially at the perimeter of the grains (Fig. 3.16(c)). Additionally, Ag and Ga EDX mappings suggest the formation of new needle-like IMC particles between Ag and Ga atoms during the Ga diffusion and the defect removal rearrangement, since Ag atoms are regrouped into particles, as is clearly distinguishable in Fig. 3.16(c). Glickman and al. have previously highlighted a formation of IMC ranging from 22.1 to 40 at% Ga during the Ga penetration into Ag films [71]. As the process continues due to a prolonged time or temperature of exposure, we see that Sn regions form aggregates surrounded by wide channels of liquid Ga (Fig. 3.16(d)). This process transformation – where the eutectic matrix homogeneously and progressively disappears in favor of a multi-grain microstructure - is an indication that a recrystallization (RX) process, in one form or another, has taken place [115]. Indeed, a static recrystallization (SRX) can occur without any external stress applied when the solid material is heated above a relatively low temperature ($T \sim 0.5MP$) or when the material contains dispersed particles [117]. Given a SAC305 melting point (MP) of 490K, the former condition is met both at room temperature (0.6MP) and at the elevated temperatures of exposure (0.7-0.8MP). Moreover, the Ga diffusion induced an increase in the number of dispersed particles into the solder volume to the point that a global diffusion process is activated throughout the solder (Figs. 3.7(d) and 3.8(f)), which is consistent with a SRX. Further classification of the RX as continuous is supported by the absence of identifiable nucleation and growth sites during the microstructure evolution, as seen in Fig. 3.8 where the microstructure

developed homogeneously throughout the solder. A discontinuous RX would have distinguished itself by specific nucleation sites localized generally along the sub-grains and a heterogeneous grain growth [135]. Moreover, the continuous progression of sub-boundary misorientations until all LAGBs are transformed into HAGBs, as observed in Figs. 3.10 and 3.11, is characteristic of continuous RX [135]. As such, the overall transformation can be clearly identified as a Continuous Static Recrystallization (C-SRX).

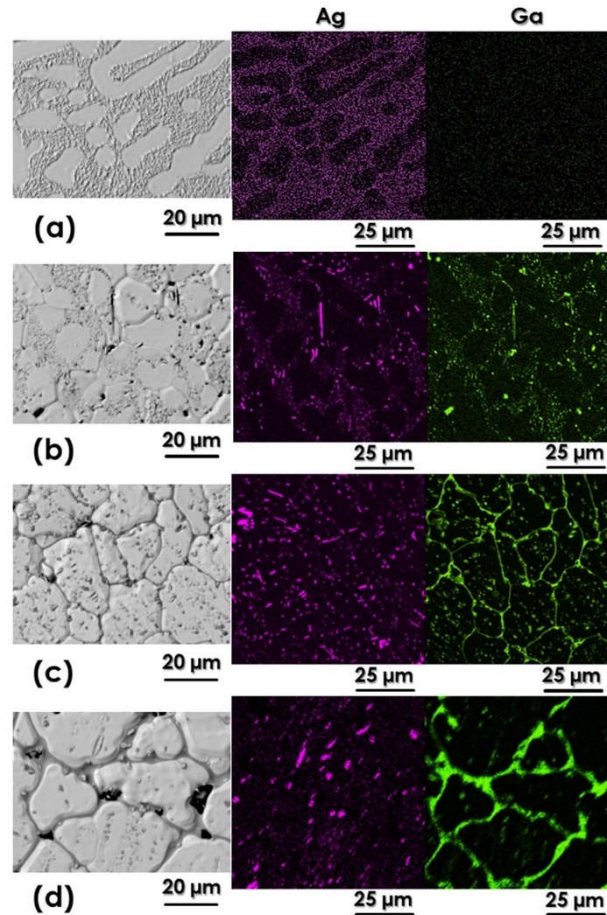


Figure 3.16: Cross-sectional SEM images in high magnification of (a) unexposed reference SAC305 solder ball and exposed SAC305 solder balls for (b) 70°C-45min, (c) 110°C-15min and (d) 110°C-45min respectively.

➤ Solder Disintegration and Dissolution

If the excess Ga is removed, or if all the Ga has already diffused into the solder, Ga diffusion can be slowed to an effective halt. In such a case, configurations with two distinct regions (Fig. 3.15(c) or Fig. 3.17(a)) can occur- a Ga-containing region, with modified microstructure, proximate to where Ga was deposited, and an unexposed region whose microstructure is unchanged and representative of a typical unexposed reference SAC alloy. The fact that such a configuration remains after several months (Fig. 3.17(a)) suggests that liquid Ga quantity plays an active role in the solder recrystallization process. Indeed, if the liquid Ga effect was inconsequential, one would have expected the Ga to have diffused throughout the solder volume. We further suspect that the new grains formed as a result of growth (Fig. 3.16(d) or Fig. 3.13(b))

led to a new solid solution of Sn-Ga and not only a pure Sn. According to the binary phase diagram of Sn-Ga, a Sn-Ga mixture with 13.5-99wt% Sn formed at temperatures above 20.5°C would comprise a final structure composed of both solid Sn and liquid Sn-Ga [132]. *Mirkin* had previously found that the Ga solubility in Sn is very low (~ 1 vol%), which leads to a modification of the Sn structure from tetrahedral to a distorted octahedron [133], that could better characterize the grain structure of solid Sn-Ga surrounded by liquid Sn-Ga after full recrystallization.

To further validate the role of liquid Ga quantity, the sample of Fig. 3.17(a) was subjected to an additional amount of liquid Ga in the region of original contact (Fig. 3.17(b)). As seen, in Figure 3.17(c), the addition seemed to reinitiate LME, with new regions of Ga diffusion, fracture propagation and solder recrystallization being evident after only 4 additional days of exposure at room temperature (Fig. 3.17(c)). The extension of the diffusion zone after the application of an additional quantity of Ga was also reported by *Mirkin* [136], who showed that intense fragmentation of the original Sn crystal may occur, leading to a complete disintegration. This trend suggests that the quantity of applied liquid Ga is critical to the evolution of embrittlement.

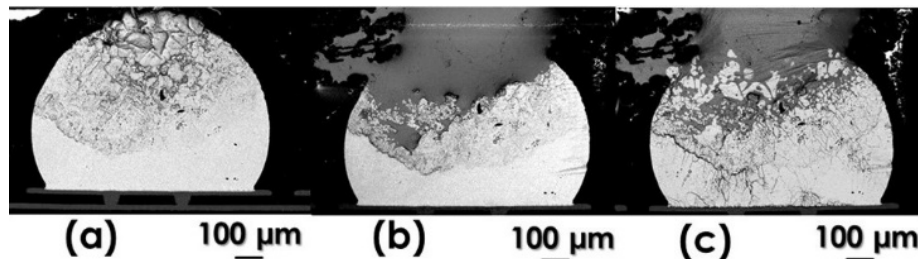


Figure 3.17: Cross-sectional SEM pictures of exposed solders showing Ga penetration evolution 4 months (a) after first Ga exposure, (b) after a second addition of liquid Ga, (c) and following 4 days of exposure to the additional liquid Ga- all at room temperature.

Temperature nonetheless plays a critical role as well in this progression. If the mixture of Sn-Ga solid solution bounded by some excess of Ga is kept at room temperature (Fig. 3.18(a)), no evidence of further diffusion is observed (even after several months), but if the mixture is reheated or simply maintained at an elevated temperature, some solder disintegration is observed (Fig. 3.18(b)). Indeed, if liquid Ga preferentially uses structural defects to diffuse into the solder, a new dislocation-free Sn-Ga solid solution formed with a more homogeneous structure and fewer defects would be less susceptible to further Ga diffusion. However, thermal agitation by heating could easily reactivate the global atomic diffusion and induce new defect sites due to dislocation propagation [29]. Further preferential liquid Ga diffusion into the solid grains could then occur at these defect sites, thus resulting in additional grain fragmentation and RX.

The fact that a sufficient quantity of liquid Ga combined with heat allows the resumption of diffusion and recrystallization suggests that a cyclic process takes place where the mechanisms of wetting-diffusion-recrystallization-disintegration are repeated until a complete solder dissolution is attained (Fig. 3.18(c)). Based on the previously described existence of a eutectic 13.5wt%Sn-86.5wt%Ga at temperatures above 20°C [132], an excessive concentration of Ga (more than 86.5wt %) would permit the disintegration to lead to a complete solder dissolution, i.e., a transformation to a Sn-Ga liquid. A similar evolution through the phases of severe disintegration and complete dissolution was observed by *Mirkin* [137] for a Sn-Ga solid solution, under the action of liquid Ga.

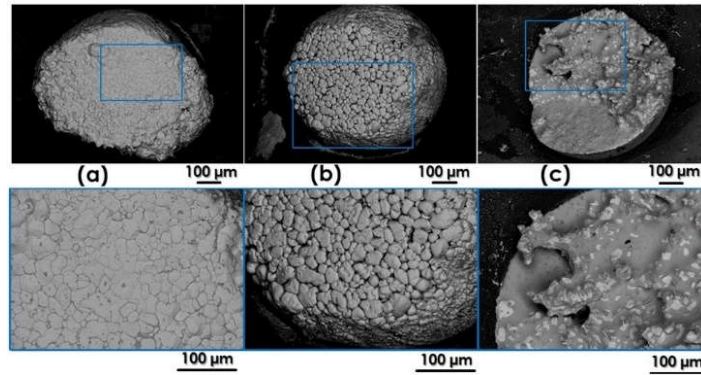


Figure 3.18: SEM pictures of different stages of the SAC305 solders embrittlement by liquid Ga after Ga diffusion: (a) recrystallization, (b) beginning of disintegration, and (c) beginning of dissolution.

➤ Proposed Model of Liquid Ga Embrittlement on Sn-Based Solder Alloys

The solder embrittlement by liquid Ga appears to be a complex mechanism that evolves with Ga diffusion. Despite the observation of some residual cracks in the solder (Figs. 3.15(d) and 3.17(c)), these cracks appear to be a secondary mechanism that occurs by the increase of Ga concentration into the solder. Rather, the aforescribed diffusion-recrystallization cycles, to the point of disintegration and dissolution, are considered here as the principal cause of the embrittlement.

Based on these observed embrittlement mechanisms, none of the LME models described in the literature [26], [29], [78], [138] would seem to accurately define the Ga LME of Sn-based solder alloys. In Adsorption Induced Reduction models (*Adsorption Induced Reduction in Surface Energy Model* & *Adsorption Induced Reduction in Cohesion Model*), a reduction in a surface-free energy of the solid metal by the adsorbing liquid metal species, or a localized reduction in the strength of atomic bonds at the crack tip on the surface of the solid metal are present [29]. These models involve the formation and propagation of cracks causing a reduction in the cohesive strength of solid metal atomic bonds. The resulting fracture is pure cleavage, which was not observed in the present study. The same conclusion can be applied to the Enhanced models (*Enhanced plasticity Model*, *Enhanced Dislocation Emission Model* & *Enhanced Work Hardening Model*) where the presence of embrittling atoms enhances dislocation emission by increasing the number of slip planes [78]. The ensuing formation of micro-voids, micro-dimples or micro-cracks is responsible for crack initiation and propagation through a cleavage-like fracture. Grain Boundary Penetration models are based on the penetration of the liquid metal atoms along the solid metal grain boundaries. In these models, the liquid metal is present only in the crack groove of the solid metal through intergranular penetration and does not affect the surrounding solid metal volume. This is not the case for Ga LME on Sn-based solder where this study has demonstrated both intergranular and transgranular penetration. A similar conclusion can be drawn for Dissolution models (*Dissolution-Condensation Model* & *Stress-Assisted Dissolution Model*) which are mainly based on the dissolution of the solid metal into the liquid metal at the crack edges during the intergranular crack propagation [29], [78]; such crack propagation was not evident in the present study.

Given the distinct differences between these crack propagation dominated models and the observations in this study, we are motivated to propose a new model. This model is premised on the profound microstructural changes noted in the solder during progressive diffusion of liquid Ga, specifically the cyclic occurrence of grain recrystallization (splitting, reorientation and growth) to the point of disintegration and dissolution. The new model is defined as a *Diffusion Induced Recrystallization Evolution* (DIRE).

3.2.5 Conclusion

LME has been studied for years and embrittling mechanisms have been established based on empirical observations of individual embrittling couples. This paper supplements existing understanding with a new embrittling model based on experimental observations of Sn-based solder alloys exposed to liquid Ga. The most interesting aspect of our study is the analysis of the solder microstructure evolution during the embrittlement. The quantity of Ga used as well as the time and the temperature of exposure are parameters that have a direct impact on the degree of embrittlement of the solder. An increase of any of those parameters will decrease the solder mechanical strength leading to a ductile-to-brittle transition.

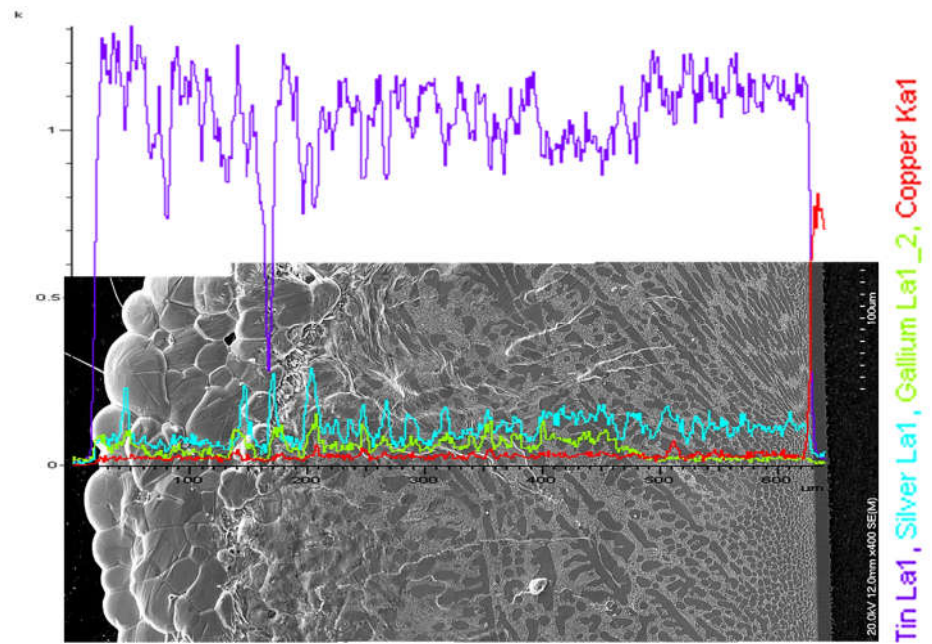
The degree of LME and hence solder mechanical degradation was found to depend on the degree of Ga penetration into the solder through simultaneous intergranular and transgranular paths. After solder surface wetting by liquid Ga, the Ga diffuses through weaker atomic bonds and eventually penetrates the entire solder volume and triggers spontaneous recrystallization. The eutectic matrix progressively disappears in favor of a multi-grain microstructure. The SEM solder microstructure analysis combined with the EBSD solder scan analysis revealed behaviors consistent with a Continuous Static Recrystallization (C-SRX).

The unique microstructural evolution observed and described in this LME study, when compared to existing embrittling models, proposes the existence of a new LME model described as *Diffusion Induced Recrystallization Evolution* (DIRE).

3.2.6 Acknowledgments

The authors thank Edgar Tremblay, Pierre Beaulieu and Christian Bergeron for their participation, guidance and expertise in the characterization of the various samples. This work was funded by the NSERC-IBM Canada Industrial Research Chair in ‘*Smarter Microelectronics Packaging for Performance Scaling*’, as well as by Prompt Quebec and by Mitacs.

CHAPITRE 4 – A kinetic study of liquid gallium diffusion in a tin based solder alloy and its role in solder embrittlement



Measure what can be measured and make measurable what cannot be measured.
– Galilee

4.1 Avant-propos

Auteurs et affiliation :

Elodie Nguena : étudiante au doctorat, Institut Interdisciplinaire d'Innovation Technologique (3IT), Université de Sherbrooke.

David Danovitch : professeur, Institut Interdisciplinaire d'Innovation Technologique (3IT), Université de Sherbrooke.

Julien Sylvestre : professeur, Institut Interdisciplinaire d'Innovation Technologique (3IT), Université de Sherbrooke.

Richard Langlois : ingénieur, IBM Canada.

Date de soumission : 12 août 2020.

Revue : Journal of Materials Science.

Titre français : Étude de la cinétique de diffusion du gallium liquide dans un alliage de brasure à base d'étain et son rôle dans la fragilisation de la brasure.

Contribution au document :

Un deuxième objectif de cette thèse était d'évaluer quantitativement la fragilisation de l'alliage de brasure à base d'étain par le Ga liquide. Il a précédemment été établi que la diffusion du Ga dans le volume de la brasure était le mécanisme initiateur de sa fragilisation. Dans ce cas précis de FML, il devient important de pouvoir quantifier cette diffusion et de déterminer la loi de diffusion associée, afin de mieux évaluer le processus de dégradation. Cet article apporte des réponses à ces deux questionnements en établissant la loi de diffusion du Ga liquide dans des films minces SAC.

Résumé français :

Une première analyse quantitative de la fragilisation d'un alliage de brasage à base d'étain (Sn) par le gallium (Ga) liquide est rapportée ici. La pénétration du Ga dans la soudure Sn96.5-Ag3-Cu0.5 (SAC305) s'est avérée suivre un processus contrôlé par diffusion et utilisant simultanément des chemins intergranulaires et transgranulaires. Un modèle de la cinétique de diffusion du Ga liquide dans des couches minces SAC305 a été établi et semble obéir à une relation d'Arrhenius. La diffusivité dans un film mince de 1000 nm s'est avérée être du même ordre de grandeur (10^{-10} m²/s) que celles déterminées pour d'autres systèmes de pénétration de métal liquide dans un métal solide à des températures relatives similaires, c'est-à-dire proches du point de fusion du métal liquide et nettement en dessous du point de fusion du métal solide. Les énergies d'activation obtenues dans la plage de 30 à 37 kJ/mol soutiennent un processus de diffusion mixte à travers les joints de grain et dans le volume, ce qui reste cohérent avec la pénétration intergranulaire/transgranulaire observée. Cette dépendance exponentielle à la température de la diffusion de Ga liquide et de la dégradation résultante de la soudure SAC, suggère qu'un processus de reprise de brasure basé sur la fragilisation par métal liquide peut être établi dans des conditions de temps et températures favorables.

Note : Suite aux commentaires du jury lors de la défense de thèse, des notes de bas de page ont été ajoutées pour clarifier certains points.

4.2 Article

4.2.1 Abstract

A first quantitative analysis of the liquid gallium (Ga) embrittlement of a tin (Sn) based solder alloy is reported here. Ga penetration into Sn96.5-Ag3-Cu0.5 (SAC305) solder was found to follow a diffusion-controlled process using simultaneous intergranular and transgranular paths. A model of the diffusion kinetics of liquid Ga into SAC305 solder thin films was established and appears to obey an Arrhenius relationship. Diffusivity in a 1000 nm thin film was found to be of the same order of magnitude (10^{-10} m²/s) as those determined for other systems of liquid metal penetration into solid metal at similar relative temperatures, i.e. close to the liquid metal melting point and significantly below the solid metal melting point. Determined activation energies in the range of 30-37 kJ/mol support a mixed grain boundary and lattice diffusion process that is consistent with the observed intergranular/transgranular penetration. This exponential temperature dependence of liquid Ga diffusion and resultant SAC solder degradation suggests that a liquid metal embrittlement-based solder rework process can be established under favorable time-temperature conditions.

Keywords: Liquid Gallium, Liquid Metal Embrittlement, Tin-based solder, Thin films, Diffusivity, Arrhenius plot.

4.2.2 Introduction

Liquid metal embrittlement (LME) is defined as a phenomenon where a solid metal (SM) becomes brittle in contact with a specific liquid metal (LM) [139]. While manifestations of this phenomenon have been recorded for many years based on empirical observations, quantitative explanations and predictions are still deficient. This may be attributed to the specificity of the LME mechanism where only certain LMs can embrittle a particular SM, with specific attributes cited as determining criteria, such as electronegativity difference, mutual solubility and propensity for intermetallic formation [38], [139]. Moreover, embrittlement mechanisms appear to vary from one LM-SM couple to another. Indeed, while investigations have reported grain boundary (GB) grooving by LM penetration for certain couples (Bi-Cu [77] or Zn-Steel [140]), others have observed SM disintegration through intergranular brittle fracture in, for example, the Ga-Al couple [49]. Another possible explanation for the limited quantification may be that LME phenomena are largely reported as failure mechanisms, in that they tend to induce drastic modifications in the SM microstructure, either by the LM spreading along SM GBs, by fracture propagation through the SM, or by rapid LM diffusion into the SM [139]. While quantification could serve to predict failure life, practice dictates avoiding altogether the interaction of susceptible LM-SM couples.

In exceptional cases, the destructive nature of LME has been advantageously exploited. For example, it has been used as an alternative technique to isolate single grains and thereby facilitate the study of grain boundary cavitation during creep [98], [99]. Other authors report its use for microelectronic joint disassembly by exposing the joints to an embrittling LM, thereby enabling effective removal of an electronic device from its underlying substrate [28], [113], [141]. For this latter purpose, quantification of the mechanism, in particular the LM penetration

or diffusion rate, is a critical aspect in determining whether the phenomenon can be sufficiently controlled for industrial viability. Specifically, it must be sufficiently rapid to demonstrate cost-effectiveness, yet exhibit consistency at such rates to mitigate unwanted degradation of the remaining electronic assembly by residual LM. As such, the determination of penetration/diffusion rates at applicable temperatures and durations is necessary. This paper undertakes such a determination by experimentally studying the LME behavior of an LM coupled with a microelectronic solder alloy.

The Sn96.5-Ag3-Cu0.5 (SAC305) solder alloy is one of the most prevalent lead-free solders for microelectronic applications [9] and was therefore selected for this study. For the LM, empirical data of LM-SM couples suggest that liquid gallium (Ga) and liquid mercury (Hg) are the only two metals that can embrittle at the same time tin (Sn), silver (Ag) and copper (Cu) [29], [35]. Given the toxicity of Hg, Ga would represent a preferred choice. To this effect, we empirically confirmed in previous work that SAC305 solder indeed became brittle when exposed to liquid Ga, citing solder ruptures at lower shear forces after the liquid Ga diffused through the entire solder volume [113].

It is therefore the specific objective of this work to study the diffusion behavior of liquid Ga into a solid SAC305 solder alloy including the quantitative determination of an associated diffusion law. Mechanisms acting on this particular LME interaction are first presented based on microstructural and elemental observations. Next, a thin film approach is proposed to measure the Ga diffusion kinetics and extract diffusion constants. Finally, the results are discussed with respect to other reported instances of liquid metal diffusion into solid metals with particular focus on cases of LME.

4.2.3 Materials and Methods

4.2.3.a Materials

All experiments were conducted with the SAC305 solder alloy, either as solder balls of 600 μm diameter connected onto the bottom side of a Ball Grid Array (BGA) assembly or as solder thin films of 200 nm, 400 nm, 450 nm and 1000 nm thickness. Solder balls were provided by *IBM*, and solder wire was purchased from *Kester* (3.18 mm diameter spool wire). The thin films were produced by evaporation of the solder wire onto 18x18 mm² glass cover slides using an *Edwards E306* thermal evaporator. Film thicknesses were measured with a *KLA-Tencor Alpha Step D-120 Stylus* Profiler. The gallium used in this work was purchased from *Sigma-Aldrich* and specified to a 99.9999% metal purity.

4.2.3.b Sample preparation and characterization

Exposure of the solder balls to liquid Ga was achieved by manually dispensing drops of liquid Ga onto the solder surface with the aid of an optical microscope. Contact was maintained for various times and temperatures using a hot plate after which excess Ga would be removed. For tests utilizing solder ball cross-sections and films, Ga was added to the surface and maintained in position for the duration of the experiment. As such, the samples were held horizontally to prevent Ga liquid spreading by gravity. Liquid Ga is one of the rare liquids known to form a native thin oxide skin (~ 0.7 nm thick) instantly when it is handled in an environment containing oxygen [130]. Since a good LM wetting is the first prerequisite for the embrittlement occurrence [29], [139], a gentle scraping of the liquid Ga volume with a steel needle tip was used to break

the Ga oxide skin and ensure a good adhesion of liquid Ga to all solder ball or solder film surfaces without the need for any additional sample pre-treatment.

Microstructural characterization of the solder after liquid Ga exposure was conducted by surface and cross-sectional Scanning Electron Microscope (SEM) analysis with a *ZEISS LEO 1560* SEM. The Robinson Backscatter Detector (RBSD) mode was employed in all SEM pictures to provide the greatest contrast between atomic species. Compositional characterization was conducted with Energy Dispersive X-Ray Spectroscopy (EDS) analysis or X-ray mapping on a *JEOL JSM-6400F* SEM coupled with an *Oxford Nordlys* detector.

4.2.3.c Diffusion Length Measurements and Image Processing

Figure 4.1 shows optical images of solder thin film samples used for Ga diffusion measurements. An amount of liquid Ga, approximating a circular shape, was applied to the center of the film. While samples were maintained at a fixed temperature on a hot plate, optical images were taken at progressive time intervals. K-type thermocouple wire probes were mounted on the sample surfaces to control temperature during the tests. The diffusion lengths (ΔR = diffusion radius change) were measured using image processing with a micrometer calibration slide.

SEM images of the thin film surfaces before and after liquid Ga exposure were analyzed with Image-J software for porosity and tortuosity assessment. Binary images were first extracted after appropriate thresholding of the original SEM images. The film porosity was then obtained as the ratio between the calculated void area over the total image area. For the film tortuosity, 2D skeletons of diffusion paths were extracted from binary images (using the Skeletonize 2D *Image-J*'s plugin) after which all skeleton branch lengths and corresponding Euclidian distances were measured.

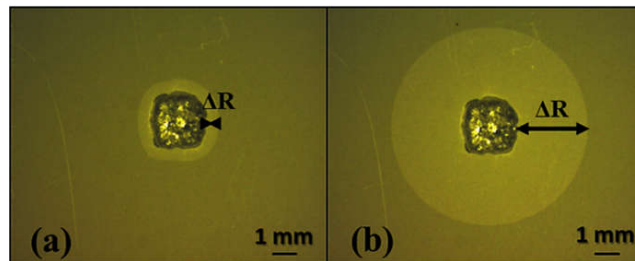


Figure 4.1: Optical image of a 1000 nm thick SAC305 film during Ga diffusion at 30°C after (a) 30 min and (b) 24h30min of exposure.

4.2.4 Results

4.2.4.a Cross-Sectional Analysis of Liquid Ga Diffusion into Microelectronic Scale SAC305 BGA Solder

Figure 4.2 shows liquid Ga exposure on top of a cross-sectional SAC305 BGA solder surface after 30 minutes (Fig. 4.2(a)) and three days (Fig. 4.2(b)) of exposure to liquid Ga at room temperature. The strong contrast in the SEM images enables clear isolation of the liquid Ga on the top portion of Fig. 4.2(a). The sagging of the Ga oxide skin and a slight loss of Ga volume in Fig. 4.2(b) are accompanied by a shift in location of the liquid Ga-solder surface border and a noticeable Ga penetration within the solder beyond the border. This behavior suggests that liquid Ga penetrates the solder through volume diffusion rather than by gravity or capillary flow.

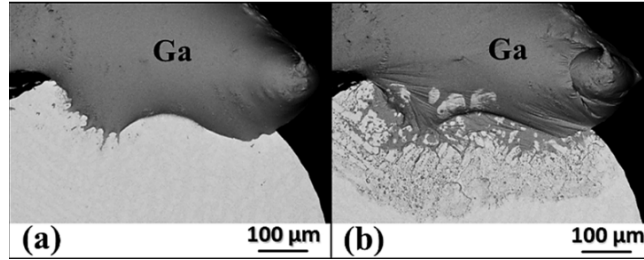


Figure 4.2: Cross-sectional SEM image of SAC305 BGA solder after (a) 30 min and (b) 3 days of liquid Ga exposure at room temperature.

The fact that no preferential paths have been identified during the Ga diffusion into the solder ball indicates a simultaneous intergranular and transgranular diffusion process. Indeed, Fig. 4.3 shows a change of solder microstructure across the solder surface with increasing liquid Ga exposure. While an unexposed reference solder ball (Fig 4.3(a)) exhibited a typical BGA microstructure comprising but a few large grains [115], all exposed solder balls have numerous grains whose sizes are one order of magnitude smaller than those in the reference ball. Furthermore, there is an evolution in solder grain shape from thin lamellar (Fig. 4.3(b)) to thick lamellar (Fig. 4.3(c)) then thick polygons (Fig. 4.3(d)) as the Ga penetration progresses from isolated points to thin channels then large channels. While Ga progression in Fig. 3 is shown as a function of available liquid Ga, our previous work demonstrated similar behavior for prolonged exposures at higher temperatures while Ga quantity was held constant [113]. This solder microstructure evolution from few large grains to smaller multi-grains coupled with increased Ga presence in the channels induces solder embrittlement through progressive disintegration which facilitates a separation path that resembles classic brittle fracture.

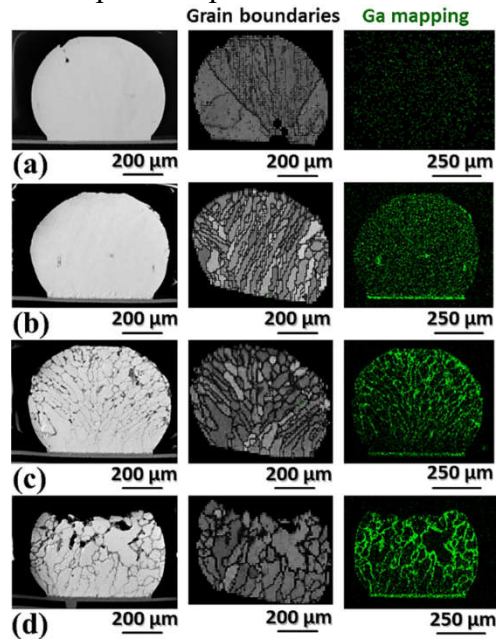


Figure 4.3: Cross-sectional SEM images (left), grain boundaries scans (center) and corresponding Ga EDX mapping (right) of (a) a reference SAC305 BGA solder and SAC305 BGA solders exposed for 15 min at room temperature to (b) 1 mg, (c) 2 mg and (d) 5 mg of Ga respectively.

4.2.4.b Characteristics of the 2D Diffusion of Liquid Ga in a SAC305 Solder Thin Film

A thin film approach was taken to quantify the diffusion kinetics of liquid Ga into SAC305 solder by rendering lateral diffusion dominant over transversal diffusion, since the effects of the latter would be unverifiable in the two-dimensional (2D) observations of the previously described SAC solder ball samples. For example, any variations caused by volumetric inconsistencies would induce additional error in rate determination. In mass diffusion processes, a material is normally considered thin when its thickness is orders of magnitude less than the diffusion length [142]. Since our target diffusion length was of the order of 1 mm, confidence in our 2D diffusion results recommends films $\leq 1 \mu\text{m}$ thick.

Figure 4.4 shows the Ga diffusion in a 450 nm SAC305 thin film at room temperature. The applied liquid Ga is visible at the right in Fig. 4(a). Ga diffused from right to left, with the diffused region distinguishable from the original region by its darker color. A continuous and relatively homogeneous Ga diffusion is observed, with the spread front correlating to the original front of the applied Ga liquid drop. To further validate the spreading behavior, Fig. 4.4 also includes a breaking line which was scribed into the thin film prior to the Ga application. The line effectively inhibited Ga spread as evidenced by the absence of Ga in the line region and the break in spread front in the region beyond the line (Fig. 4.4(b)).

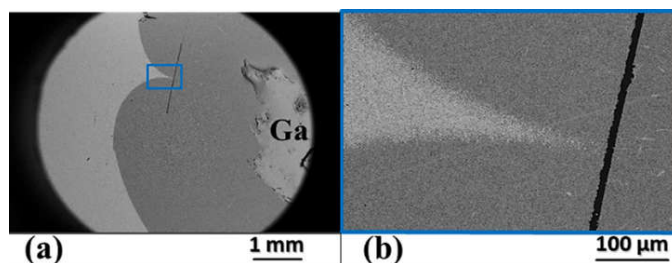


Figure 4.4: SEM image of a 450 nm SAC305 thin film exposed to liquid Ga showing (a) Ga diffusion progression and (b) a diffusion front region after a few days of exposure at room temperature.

In order to confirm that the observed spread was diffusion-induced rather than surface tension-induced, the film porosity was analyzed and compared within and beyond the Ga spread front, i.e. in the presence and in the absence of Ga. The premise behind this approach is that a capillary action of liquid Ga would tend to encourage its flow over the film surface, therefore filling the film pores and cause these pores to appear smaller in surface images. Fig. 4.5 shows a high magnification image of a zone within the Ga spread front. The diffusion front is clearly identified by the image contrast distinguishing the lighter region without Ga from the darker region with Ga, which was validated by EDS analysis. While this 450 nm film is noticeably porous, its porosity doesn't appear to have changed after Ga diffusion – the porosity values measured by image analysis were 0.15 for the unexposed film part and 0.17 for the exposed part, which are considered equivalent within the margin of measurement error.

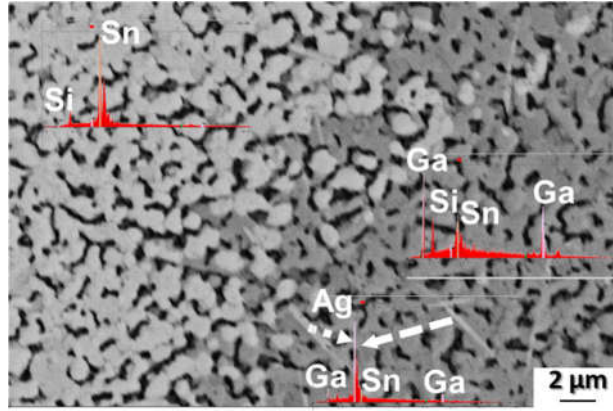


Figure 4.5: SEM image of Ga diffusion progression on a 450 nm SAC305 thin film showing two distinct regions, without Ga (left) and with Ga (right), and their corresponding EDS analysis.⁵

Results on the 450 nm SAC thin film, while validating Ga diffusion, revealed a non-negligible degree of film porosity that may impact diffusion behavior and quantification thereof. To understand this impact and to optimize thickness selection, a study was undertaken to evaluate three film thicknesses in the range of interest: 200 nm, 400 nm and 1000 nm. Figure 4.6 shows the SEM surface images of the three different films and their corresponding binary images extracted from the *Image-J* software. The results clearly indicate a decrease in porosity with increased film thickness. This decrease translates to an increase in the available diffusion area fraction (ϵ) as shown in Table 4.1, where a maximum value of 0.96 is achieved for the 1000 nm thick film.

Film porosity also affects the tortuous character of transport as the two parameters can be related by theoretical or empirical tortuosity–porosity relationships [143]–[145]. The tortuosity τ_i of a given curve i is commonly defined as the ratio of the real curve length (i.e. the arc length S_i) to the point-to-point length (i.e. chord length L_i) [143], [146], as expressed by

$$\tau_i = \frac{S_i}{L_i} \quad (4.1)$$

According to this relationship, τ_i equals 1 for a non-tortuous straight line and is always larger than unity for any deviation thereof. The 2D tortuosity of our thin films have been evaluated based on the tortuosity metric proposed by *Grisen and al.* and given by the following relation [146]:

$$\tau = \frac{n-1}{S} \sum_{i=1}^n \left(\frac{S_i}{L_i} - 1 \right) \quad (4.2)$$

In this work, S_i and L_i are the arc length and the chord length respectively of each branch or segment of the skeleton representing the Ga diffusion paths in the thin film. This analytical estimation may be interpreted as a tortuosity density (dimension of 1/length) which allows the comparison between images at different scales. The Eq. (4.2) was used to determine tortuosity values in this work, by considering a unit length for each film. It is worth noting that the authors originally defined each branch as having a constant-sign curvature, so that a simple skeleton

⁵ La Figure 4.5 a été corrigée pour mieux mettre en évidence l'échelle des graphes EDS.

with a constant convexity (straight line and circle) would have zero tortuosity [146], [147]. Skeleton subdivision as it relates to branch curvature sign was not considered in this study as this was not achievable by the image processing software.

Some examples of such skeleton branches are drawn in red dotted lines on the binary images of Fig. 4.6. It can be seen that, for a given diffusion progression, Ga atoms will need to travel a greater distance when film tortuosity is higher. The values of tortuosity for each thin film are presented in Table 4.1 and, as shown, decreased with an increase in film thickness, reaching a minimum value of 1.1 for the less porous film (1000 nm). These values were calculated within equally sized image areas ($\sim 100 \mu\text{m}^2$) of each film, taking care to use regions that correctly reflected the distinctive surface morphology of the particular film.

Given that a new film was used for each condition of exposure, film porosity and tortuosity were measured for each film to minimize calculation errors. Therefore, available diffusion area fraction range (ε) as well as film tortuosity (τ) are reported as ranges in Table 4.1.

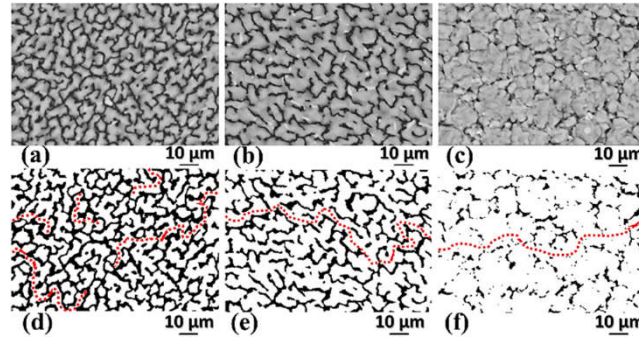


Figure 4.6: SEM images and corresponding binary images of (a) & (d) 200 nm, (b) & (e) 400 nm and (c) & (f) 1000 nm SAC305 thin films. The red dotted lines indicated some diffusion paths.

Film thickness	Available diffusion area fraction range ε	Film tortuosity range τ
200 nm	0.76 – 0.83	3.4 – 4.2
400 nm	0.80 – 0.87	2.0 – 2.8
1000 nm	0.93 – 0.96	1.1 – 1.5

Table 4.1: Solder film properties obtained after film image analysis with the Image-J software.

To take into account porosity and tortuosity, the diffusion in a porous media is often described by an effective diffusivity D_{eff} which is related to actual diffusivity D by [148], [149]

$$D_{eff} = \frac{\varepsilon}{\tau} D \quad (4.3)$$

where ε is the available diffusion area fraction in the porous medium and τ is the tortuosity. We can therefore conclude that the diffusion in a porous medium will always be slower than the ideal, non-porous diffusion, since the available diffusion area fraction and tortuosity will always be lower and greater than unity respectively. Based on the values in Table 4.1, the average calculated ratios of D_{eff}/D are 0.21, 0.36 and 0.69 for the 200 nm, 400 nm and 1000 nm

thicknesses respectively. Therefore, while a significant reduction in diffusivity (5X & 3X in this case) can be expected to occur for the 200 & 400 nm films respectively, the 1000 nm film approximates the ideal diffusivity of a non-porous film while still having a thickness that is several orders of magnitude lower than the measured diffusion lengths.

Diffusion length measurements were conducted for all three films in order to establish the diffusion kinetics of Ga into the SAC305 thin film, but also to evaluate the impact of the film thickness on a 3D diffusion model. Figure 4.7 presents the Ga diffusion length as a function of exposure time and temperature for the 1000 nm thick film. While not shown, similar trends were observed for the other thicknesses but, as predicted by the D_{eff}/D calculations, the diffusion lengths decreased with decreasing film thickness for a given time and temperature.

As expected in a diffusion process, all diffusion lengths were found to increase with time and temperature. Polynomial fitting of the data, as shown by the curves in Fig. 4.7, demonstrated that the diffusion progression follows the parabolic diffusion law given by the following relation [142], [150]:

$$\Delta R = 2\sqrt{D_{eff}t} \quad (4.4)$$

where ΔR is the diffusion length, D_{eff} is the effective diffusivity or effective diffusion coefficient and t the diffusion time.⁶

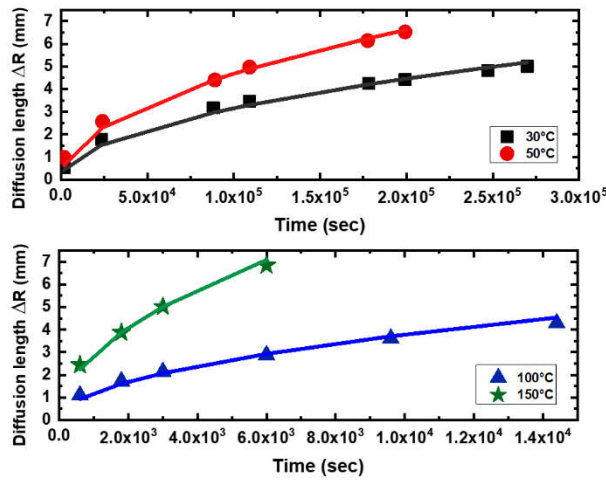


Figure 4.7: Evolution of Ga diffusion length as a function of time and temperature of exposure for the 1000 nm SAC305 thin film; multiple panels are used to account for shorter diffusion times at higher temperatures.

D_{eff} values were then extracted from Eq. (4.4) at various temperatures. Recalling the porous nature of the films, the measured effective diffusivity values were corrected using the D_{eff}/D ratios obtained from Eq. (4.3). The obtained values of the diffusivity D are shown as a function of $1/T$ in Fig. 8 for the three film thicknesses. The linear dependence of the logarithmic value of D on $1/T$ suggests that the well-known Arrhenius law would be suitable to describe the Ga diffusion into the SAC solder thin films. The Arrhenius relationship is given by [142], [151]:

⁶ Chaque condition d'exposition est représentée par une seule mesure dans les Figures 4.7 et 4.8.

$$D = D_0 e^{\frac{-Q_a}{RT}} \quad (4.5)$$

where the D_0 is the reference diffusion constant (at $T = 0$ K), Q_a is the activation energy, R is the ideal gas constant and T is the temperature.

To validate this relationship, the diffusion constant D_0 and the activation energy Q_a were extracted from the plots in Fig. 4.8 where D_0 is the y-intercept at $1/T = 0$ and Q_a/R is the slope. Results are shown in Table 4.2.

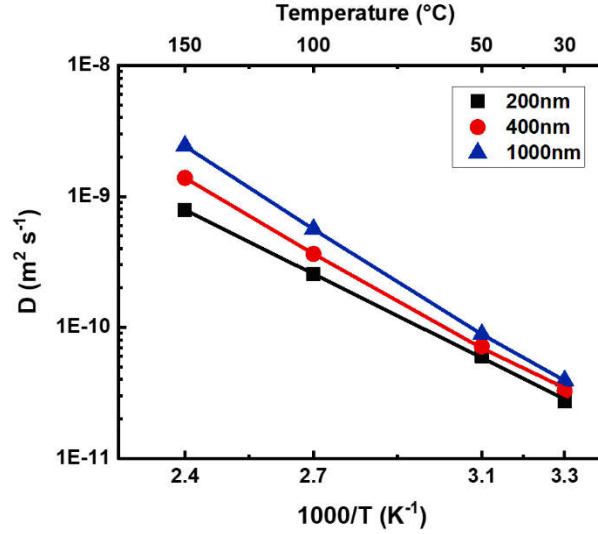


Figure 4.8: Temperature dependence of the diffusivity for the Ga diffusion in SAC305 thin films for different film thicknesses.

Film thickness	Diffusion constant D_0 (10^{-4} m ² /s)	Activation energy Q_a (kJ mol ⁻¹)
200 nm	0.04	29.8
400 nm	0.17	33.2
1000 nm	0.81	36.8

Table 4.2: Activation energies and diffusion constants for the Ga diffusion on SAC305 thin films.

Activation energies (Q_a) were found to be relatively constant, lying in the close range of 30-37 kJ/mol for all films. However, there were disparities of an order of magnitude in the diffusion constants (D_0) despite the porosity-tortuosity corrections. While some error is possible from the software diffusion path extraction algorithm [152], [153] or the 2D tortuosity analytic estimation [144], [154] chosen in this work, the magnitude of the disparities suggest that additional factors are at play. Indeed, previous studies have also noticed some diffusion or penetration length variations as a function of film thickness. The effect of film thickness was reported for liquid Ga penetration into Al thin films by *Tanaka and al.* [95] where the penetration length increased with an increase in film thickness for a given temperature and an equivalent quantity of liquid Ga. Similarly, *Ina and al.* [96] found some degree of influence of film thickness on liquid Hg penetration into Al thin films but a much greater effect in the case of liquid Hg penetration into

Cu thin films. While these authors have not addressed the explanation behind the film thickness influence on the liquid metal penetration lengths, we believe that these disparities can be attributed to diffusion behavior change from one thickness to another. In fact, the mass diffusion process is usually described as a random walk process where the Brownian motion of diffusing species results from many individual random jumps in diffusing sites [150], [151]. Thus, the physical meaning of Eq. (4.5) can be translated by the fact that the activation energy (related to an enthalpy term) expresses the propensity for the diffusing species to overcome the free energy barrier, and the diffusion constant (related to an entropy term) expresses the degree to which the diffusing species jump to diffusion sites [142], [155]. Therefore, in a thicker configuration of the same thin material, other disparities in the thickness direction, such as pore shape, might contribute to an increased number of diffusion sites and thus a faster diffusion rate.

It is well known that the diffusion is highly affected by the material phases at play (gaseous, liquid or solid), where, for example, higher diffusivities are reported for liquid material than the same solid material [150]. As such, a valid comparison to literature of the relationships observed in Fig. 4.8 is restricted to investigations of liquid metal diffusion through a solid medium. While limited data is available, it appears that the range of diffusivities obtained in this study is consistent with results reported for other liquid-solid systems under similar relative temperature conditions. For example, using a theoretical approximation proposed by *Roy and Chhabra* [156], Tsuji reported values in the range of 10^{-9} m²/s for liquid Sn in solid Cu at a temperature of 250°C and for liquid Zn in solid Fe at a temperature of 450°C, both of which are slightly above the liquid metal melting temperature and significantly below the solid metal melting temperature [157]. Such temperature conditions would correspond to about 50°C in this work, where diffusivities in the order of about 10^{-10} m²/s are observed.

4.2.5 Discussion

To supplement our understanding of the diffusion behavior of liquid Ga in a solid SAC alloy, the phenomenological features of the diffusion kinetics were analyzed specifically with respect to other liquid metal embrittlement (LME) studies. Only the least porous 1000 nm thick film was considered for quantitative comparison.

Among the very few quantitative studies of the LME phenomenon, estimations are generally rough, with a significant error related to the specific experiment's conditions or calculation methods. In cases of LME by liquid metal penetration along solid metal grain boundaries (GBs), an activation energy of 28.9 ± 4.8 kJ/mol was reported for the liquid Ga penetration in GBs of 470 nm solid thin polycrystalline Ag film [71]. In a study using millimeter thick rods, activation energies were determined as 25.5 kJ/mol, 17.6 kJ/mol and 9.2 kJ/mol for liquid Bi penetration in GBs of solid Cu, Ag and Ni respectively [158]. Given that a greater energy barrier requires a higher activation energy to induce motion of diffusion species, the higher activation energy of 36.8 kJ/mol found in this work would suggest that the Ga diffusion in SAC305 is not exclusively along GBs but rather comprises a non-negligible lattice diffusion component. Indeed, self-diffusion data for Sn reports a lattice activation energy of 107.2 kJ/mol versus a GB activation energy of only 9.55 kJ/mol [159]. Similarly, data for Ag cites 171.1 kJ/mol for lattice activation energy and 20.2 kJ/mol for GB activation energy [36]. The extent to which the lattice diffusion can influence the GB diffusion is described by the well-known Harrison's classification for GB diffusion kinetics of polycrystals, which predicts a decrease in GB diffusivity with an increase in the lattice diffusion contribution of individual grains [142], [160], [161]. Therefore, the

greater activation energy found in this thin film scale work provides further evidence that liquid Ga diffuses through SAC solder using simultaneous intergranular and transgranular paths, as proposed in section 4.2.4.a based on observations at the solder ball scale.

Other research into the LME phenomenon has focused on processes such as LM penetration speeds or post-penetration crack growth rates in order to assess the kinetics of embrittlement. Based on diffusion length measurements on the cross-sectional solder surface image of Fig 4.2(b), Ga diffusion speed (V_p) at room temperature can be approximated as $3.9 \times 10^{-4} \mu\text{m/s}$ ($\sim 100 \mu\text{m}$ in 3 days). Considering expected errors in such a rough estimate, this value is comparable to the diffusion speed of $1.2 \times 10^{-5} \mu\text{m/s}$ observed by *Mirkin* [42] for liquid Ga into a mm thick Sn plate after 2 days at 60°C - 70°C . Further, *Mirkin* noted a parabolic time-dependence of Ga diffusion that occurred through both individual grains and GBs in Sn polycrystalline samples. He found a diffusion speed of $0.27 \mu\text{m/s}$ for the first minutes after Ga exposure, which is in accord with the diffusion speed of $0.55 \mu\text{m/s}$ observed in this study for the 1000 nm after 30min at 50°C . He also observed a complete change in microstructure of the Sn surface after Ga diffusion, which is consistent with our observations in section 4.2.4.a.

In contrast, as identified by many researchers, liquid Ga penetrates mainly through GBs of other specific metals such as Al, Ag or Au [95], [96], [162]. This behavior was supported by specific structures generated by Ga in the diffusion zone surfaces that resembled a spider's web or wire-islands. GB penetration of liquid Ga into polycrystalline Al thin films was found to exhibit penetration speeds ranging from 1 to $9.1 \mu\text{m/s}$ [95], [96] which is considerably higher than those obtained in this study using SAC305. Such a significant difference in speeds for the same LM into these two SMs is further evidence that simultaneous lattice (transgranular) and GB (intergranular) Ga diffusion occurs in SAC305 thin films in much the same manner than observed by *Mirkin* for pure Sn embrittlement by liquid Ga. That said, it is nonetheless important to understand what role the alloying elements of SAC305 solder play in the kinetic diffusion process.

The EDS analysis of the diffusion front zone in Fig. 4.5 provides additional insight into the Ga diffusion behavior. Intermetallic compound (IMC) needles are clearly visible in diffused regions and are primarily composed of Ag. In typical SAC305 solder, Ag is often present in the form of large (hundreds of microns in size), plate-like or rod-like Ag_3Sn intermetallic compound (IMC) particles dispersed within the SAC eutectic matrix [9], [163], [164].

Cross-sectional surfaces of unexposed and exposed SAC305 solders were chemically etched for 10 secs in a $94\%\text{CH}_3\text{OH}$ - $4\%\text{HNO}_3$ - $2\%\text{HCl}$ (in vol. %) solution, in order to gently dissolve a thin layer of solder and reveal the underlying solder microstructure [165], [166]. Figure 4.9 shows such cross-sectional surfaces on specimens with and without liquid Ga exposure, where drastic changes are observed in the entire solder microstructure after 2 weeks of Ga diffusion at room temperature. Specifically, the reference solder has a typical solder microstructure with four large distinct grains (Fig. 4.9a) while the exposed solder exhibits much smaller grains (Fig. 4.9b). EDX counts in Fig. 4.9d confirm the presence of Ga on exposed solder either in the Sn-rich regions or in the Ag-rich regions.

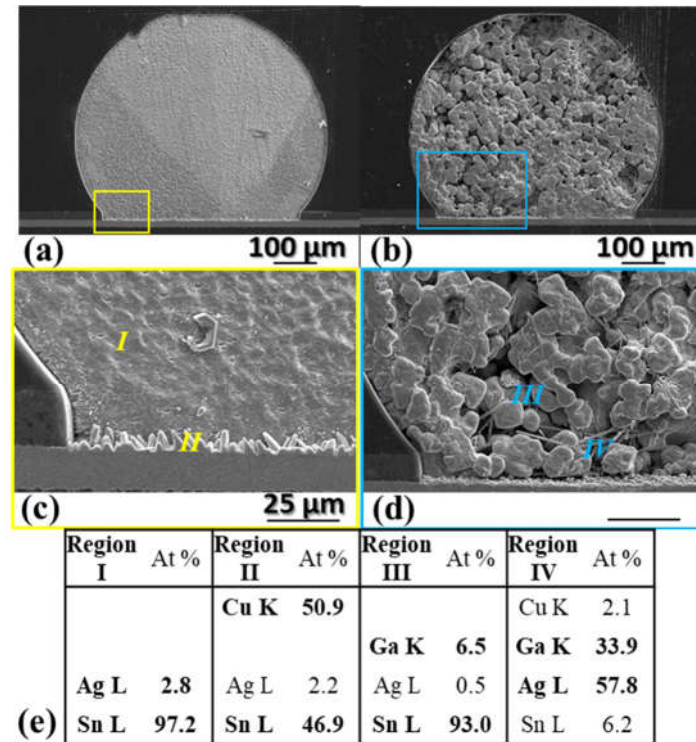


Figure 4.9: Cross-sectional SEM images of etched SAC305 solder (a) & (c) unexposed and (b) & (d) exposed to liquid Ga after 2 weeks at room temperature; e EDX counts for regions I, II, III and IV.⁷

The shape and size of IMC (region IV) observed in several spots of the solder in Fig. 4.9d suggest the formation of an IMC phase between Ga atoms and Ag atoms contained in the solder eutectic matrix during Ga diffusion. The EDX count in this region proposes a composition close to the ζ' IMC phase (25 – 33.1 at% Ga) according to the Ag-Ga phase diagram [39]. Similar observations of Ga-Ag IMC formation have been reported for liquid Ga exposure on 470nm polycrystalline Ag thin films or on 2 mm polycrystalline Ag thick plate [71], [72]. Based on our previous work comparing solder microstructure evolution for SAC solder and pure Sn, such IMC formation does not seem to play an important role in the solder embrittlement mechanisms. On the other hand, it is reasonable to question whether these formations affect diffusion rate, and consequently embrittlement rate.

It is well known that diffusion in pure metals is mostly made possible by the vacancy movement mechanism, but there is a low probability to find a vacancy diffusion site in IMC due to the highly ordered structure and strong chemical bonds [167]. Hence, the diffusion in IMC occurs through more complex jump sequences involving several atoms, which result in higher activation energies. Indeed, the activation energy of Ga impurities into an Ag lattice is reported to be 162.9 kJ/mol [159], suggesting a low likelihood that Ga will preferentially diffuse through these newly formed Ag-Ga IMC. However, it is possible that the actual reaction process of forming an IMC with Ag affects the diffusion rate of Ga into the remaining Sn matrix. Indeed, it was reported that the penetration process of Al into HY-80 steel was impeded by the formation of an Al based IMC, since the mobility of Al atoms in Fe was sacrificed as a result of the

⁷ La précision des mesures des pourcentages atomiques a été corrigée sur la Figure 4.9.

reactivity of the Al species [168]. Nevertheless, considering the similarities in diffusion behavior between this study and those in the literature for liquid Ga in pure Sn, the effect is deemed to be secondary at most.

4.2.6 Conclusion

The interaction of liquid Ga with the SAC305 solder alloy in the form of 600 μ m balls and thin films has been investigated in order to establish the diffusion kinetics associated with the Liquid Metal Embrittlement (LME) occurring for this metal couple. Profound solder microstructure changes observed after exposure to liquid Ga have been correlated to a progressive Ga diffusion into the solder until its disintegration. Observations of the solder balls demonstrated that this diffusion occurs via simultaneous intergranular and transgranular paths.

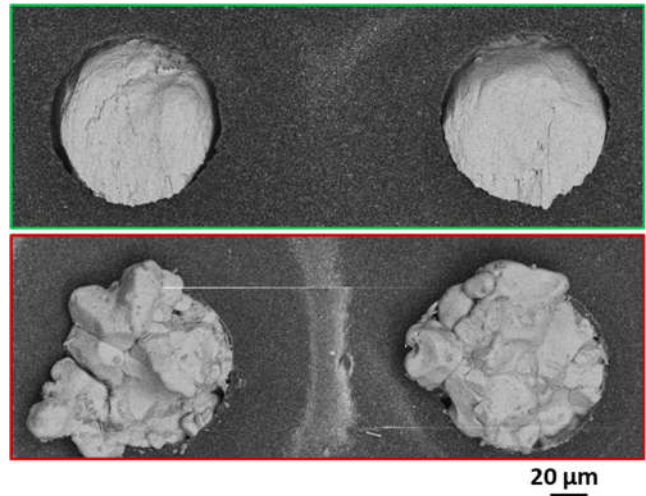
The diffusivity of liquid Ga into SAC305 solder thin films was found to obey an Arrhenius relationship. Quantitative values of 10^{-10} m²/s for a 1000 nm thick film were within an order of magnitude of reported diffusivities of other systems of liquid metal into solid metal when the relative temperatures of diffusion were similar, i.e. close to the liquid metal melting point and significantly below the solid metal melting point. Within the 200 nm-1000 nm film thickness span investigated, activation energies were determined to be in the range of 30-37 kJ/mol, which is consistent with a diffusion process occurring both along the grain boundaries (intergranular) and within the lattice (transgranular). While some Ga formed an IMC phase with Ag atoms, this phase does not appear to play a significant role in either the embrittlement mechanism or the rate of the diffusion and therefore embrittlement.

Finally, the exponential temperature dependence of Ga diffusion into SAC solder and the resultant solder degradation within a reasonably short time span (minutes) at a relatively low temperature (< 100 °C) suggests that the LME phenomenon could be used as the basis for the device removal step in a solder rework process.

4.2.7 Acknowledgments

The authors thank Serge Martel for the X-sectional sample preparation, Stephane Morin for the thin film sample preparation and Charles Bertrand for his contribution to SEM and EDX characterizations. This work was funded by the NSERC-IBM Canada Industrial Research Chair in '*Smarter Microelectronics Packaging for Performance Scaling*' as well as by Prompt Quebec.

CHAPITRE 5 – Utilisation de la fragilisation de brasures d'interconnexions au gallium liquide pour le retrait d'une puce retournée



Everything is theoretically impossible, until it is done.
– Robert A. Heinlein

5.1 Introduction

Comme déjà mentionné dans les chapitres précédents, bien que le phénomène de la FML soit étudié depuis des décennies, très peu de travaux ont exploité sa nature destructrice à des fins bénéfiques. Dans le domaine de l'électronique par exemple, la FML a déjà démontré son efficacité pour désassembler un composant grâce à la désintégration de ses brasures d'interconnexions [27], [28]. Cependant, ces études utilisent un mode d'application simpliste du ML (application manuelle du ML sur la surface du MS) qui serait impossible à réaliser pour des composants aux configurations plus complexes – comme des puces *Flip-Chip* où les surfaces des brasures d'interconnexions ne sont pas accessibles. En effet, des études antérieures ont montré que le gallium (Ga) liquide étant un candidat adéquat pour provoquer la fragilisation des alliages de brasures étain-argent-cuivre (SAC), son infiltration dans le gap entre une puce *Flip-Chip* et son substrat lui permettrait d'établir le contact avec la totalité des joints de brasures et ainsi induire une séparation efficace de ceux-ci pour le retrait de la puce [113].

Il s'agira donc dans ce chapitre d'évaluer la méthode d'exposition d'une matrice de brasures *Flip-Chip* par infiltration capillaire du Ga liquide dans le gap entre la puce et le substrat. Différents paramètres seront évalués afin d'optimiser le degré de sévérité des brasures après exposition au Ga liquide. De plus, une étude préliminaire de l'action du Ga liquide sur d'autres éléments du module (composés intermétalliques (IMC) et métallisations sous-jacentes des brasures) sera présentée.

5.2 Matériels et méthodes

5.2.1 Matériels

Dans le contexte d'intérêt de notre partenaire industriel IBM, la méthode d'exposition des interconnexions par le gallium liquide pour le retrait de puces par la FML a premièrement été appliquée sur des puces à interconnexions C4 standard, et des voies d'optimisation ont été explorées en vue de l'adapter pour des puces à interconnexions à pas fins (voir très fins). La Figure 5.1 présente des images en vue transversale (obtenues par microscopie électronique à balayage (MEB)) : d'une puce à interconnexions C4 standard *{longueur×largeur×hauteur du gap : 11mm×9mm×60μm, pas d'interconnexions : 160μm, matrice d'environ 4000 brasures de 110μm de diamètre}* (Fig. 5.1(a)), et d'une puce à interconnexions à pas fins *{longueur×largeur×hauteur du gap : 11mm×8mm×37μm, pas d'interconnexions : 100μm, matrice d'environ 9000 brasures de 30μm de diamètre}* (Fig. 5.1(b)) utilisées dans ce travail. Le gallium (pureté 99,9999%) utilisé dans ce travail a été acheté auprès de la compagnie *Sigma Aldrich*.

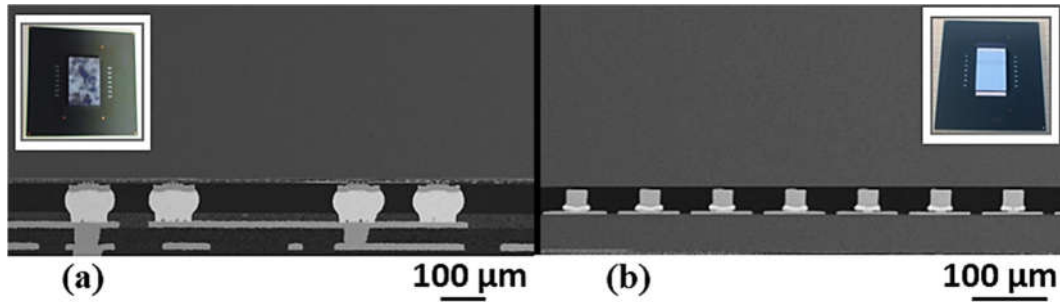


Figure 5.1: Images MEB de la vue en coupe/transversale de modules Flip Chip avec interconnexions C4 standards (a) et interconnexions à pas fins (b). (Les figures insérées montrent les vues de dessus des modules correspondants).

5.2.2 Méthode d'exposition des brasures d'interconnexions

Deux critères de réussites ont été établis en vue d'évaluer la méthode d'exposition des joints de brasures d'une puce *Flip-Chip*: 1- l'action capillaire du Ga dans le gap entre la puce et son substrat, 2- l'adhérence du Ga liquide sur les brasures et, par conséquence, le degré de sévérité de la fragilisation des brasures. Différents outils et procédures d'analyses ont été fixés pour valider la réussite de la méthode.

➤ Action capillaire du Ga liquide dans le gap :

L'action capillaire du Ga liquide dans le gap a été évaluée en fonction de l'infiltration du Ga liquide et de sa durée d'écoulement. Une infiltration homogène sera requise pour garantir le contact du Ga liquide avec la totalité des brasures, et une courte durée d'écoulement sera à privilégier pour avoir une méthode de retrait de puce rapide et peu coûteuse. L'homogénéité de l'infiltration du Ga liquide a été validée qualitativement par des analyses d'images (microscopie optique, MEB et spectroscopie de rayons X à dispersion d'énergie (EDS)) pour valider la présence du Ga liquide sur toute la surface du gap, et la durée d'écoulement a été mesurée pendant l'infiltration du Ga dans le gap.

➤ Adhérence du Ga liquide et fragilisation des brasures:

Sachant que le prérequis ou la condition essentielle pour l'apparition de la FML est le contact intime entre le ML et le MS [26], [29], il faudra s'assurer d'un contact intime du Ga liquide avec la totalité des brasures pour qu'il y ait fragilisation simultanée de celles-ci. Toutefois, il est important de remarquer que le contact intime dont il est question pour initialiser la fragilisation ne se limite pas simplement à un bon mouillage (*wetting*) au sens théorique (faible angle de contact), mais surtout à une bonne adhérence (*adhesion*) à l'échelle atomique entre le ML et le MS. Cependant, bien que le caractère "collant" ou adhésif du Ga liquide ait été attribué à la présence de sa couche d'oxyde [52], des études ont montré que le Ga pouvait avoir deux modes de contacts (adhésif et non-adhésif) en fonction de la texture et la composition de la surface de contact [169], [170], mais surtout dépendamment de la rupture de sa couche d'oxyde [171]. En effet, *Doudrick et al.* montrent que le contact intime du Ga liquide sur une surface est dû à la formation d'une interface composite (ML-nouvelle couche d'oxyde-surface) lorsqu'il y a rupture de la vieille couche d'oxyde et ré-oxydation du Ga liquide au moment du contact avec la surface [171]. L'adhérence a été évaluée qualitativement par des analyses d'images MEB et

EDX, pour confirmer la présence du Ga liquide sur la surface des brasures et la composition chimique de potentiels nouveaux composés [172], le pourcentage des brasures fragilisées rendant compte du caractère homogène de l'adhérence.

Une séparation homogène dans le volume des brasures est requise pour garantir la mouillabilité des brasures résiduelles, et donc le succès du remplacement de la nouvelle puce. Des études ont montré qu'alors qu'une sollicitation en cisaillement produit une rupture ductile dans la brasure (mode A), lors d'une sollicitation en tension, le maximum des déformations se situent aux interfaces entre la brasure et les IMC; ce qui produit généralement une rupture fragile de mode B ou C (Fig. 5.2(a)) [173]. Des tests de cisaillement de la puce ont donc été effectués en vue d'évaluer la résistance mécanique maximale (à la rupture) de la matrice de brasures fragilisées. De plus, il a été montré que la vitesse et la hauteur de cisaillement ont une influence sur la force de cisaillement et le mode de rupture [173], [174]. De faibles vitesses et hauteurs de cisaillement étant à privilégier, tous les essais ont été conduits avec des paramètres constants de 85 $\mu\text{m/s}$ et $\sim 1\text{ mm}$ respectivement. Les tests de cisaillement de la puce ont été réalisés avec un équipement d'essais mécaniques (*Instron 8874*) (Fig. 5.2(b)) : le substrat du module est fixé sur un support et maintenu à la verticale grâce à une succion, un couteau (relié à une charge) est accoté sur de dessus de la puce et l'entraîne à une vitesse constante; provoquant ainsi la déformation des brasures jusqu'à la rupture (Fig. 5.2(c)) [175]. La force maximale requise pour la séparation de la puce caractérise la résistance mécanique maximale de la matrice des brasures. Le degré de sévérité de la fragilisation sera donc évalué en fonction de la diminution de la force de séparation des puces exposées au Ga liquide, par rapport aux puces de référence (non fragilisées).

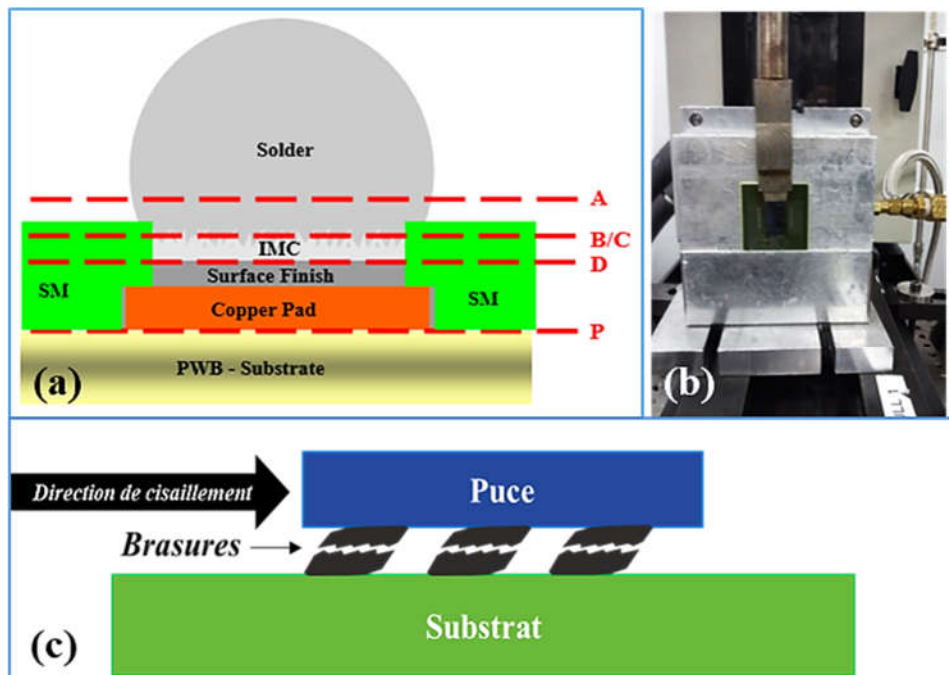


Figure 5.2: (a) Différents modes de rupture possibles pour une brasure non fragilisée [176], (b) montage expérimental des tests de cisaillement de puces utilisé dans ce travail, et (c) rupture des brasures après cisaillement de la puce.

5.3 Résultats et discussion

5.3.1 Exposition d'une matrice de brasures d'interconnexions au Ga liquide pur

La tension de surface élevée (720 mN/m) du Ga liquide [51] et les grands angles de contact qu'il forme sur la majorité des surfaces ($\sim 130^\circ$ en moyenne) [105], entraînent un mouillage partiel du Ga liquide sur ces surfaces. De plus, la faible longueur capillaire $\kappa^{-1} = \sqrt{\gamma/\rho g} \sim 3,5$ mm du Ga liquide (dimension au-delà de laquelle une goutte sera aplatie par la gravité [177]) implique qu'une grosse goutte de Ga liquide déposée près de la puce ne pourra s'étaler que sur une longueur de 3,5 mm, ce qui est insuffisant pour remplir le gap. On peut en conclure de l'incapacité du Ga liquide à s'infiltrer naturellement dans un gap (Fig. 5.3(a)).

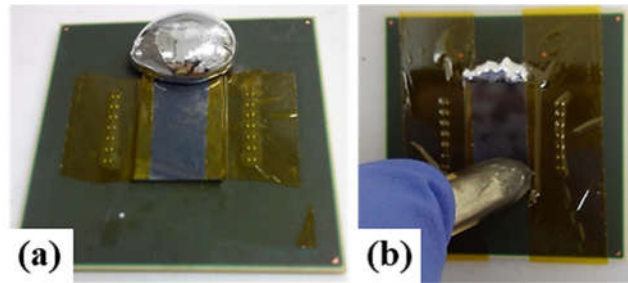


Figure 5.3: Images de tests d'expositions de puces à interconnexions standards C4 par le Ga liquide pur (a) sans action externe et (b) avec l'aide d'une succion par le vide.

Pour améliorer l'action capillaire du Ga liquide dans le gap, une succion (par un vide partiel ~ 78 kPa) a été utilisé pour aspirer le Ga à travers la longueur la puce et le forcer à pénétrer dans le gap (Fig. 5.3(b)). Les éléments du module (puce et substrat) étant opaque, l'efficacité de la succion a été évaluée après le retrait de la puce. La Figure 5.4 présente la surface du gap (côté substrat) après le retrait d'une puce de référence non exposée (Fig. 5.4(a)) et d'une puce exposée au Ga liquide (Fig. 5.4(b)). Il apparaît que la pénétration du Ga dans le gap s'est faite de façon inhomogène, et plus précisément, on peut remarquer que le Ga a emprunté différents chemins variés lors de sa pénétration (Fig. 5.4(b)).

En effet, bien que les intervalles entre interconnexions soient réguliers, les motifs de connexions des puces induisent généralement que la distance entre deux brasures soit différente d'une zone à l'autre de la surface de la puce comme on peut le voir sur la Figure 5.4(a), ce qui implique que la pression critique (équation (5.1)) nécessaire au Ga de pénétrer le gap sera localement différente (plus élevée pour de courts intervalles) en fonction de l'espacement des brasures [178]. De plus, il a été montré que lorsque cette pression critique est dépassée, le ML pénètre généralement de façon presque instantanée (< 1 sec) dans le microcanal [53]. En conséquence, l'irrégularité des dimensions des microcanaux (espace entre deux brasures) traversés par le Ga, cumulée avec la rapidité à laquelle le Ga s'infiltré dans le gap, expliquent les chemins préférentiels utilisés par le Ga lors de la succion (Fig. 5.4(b)).

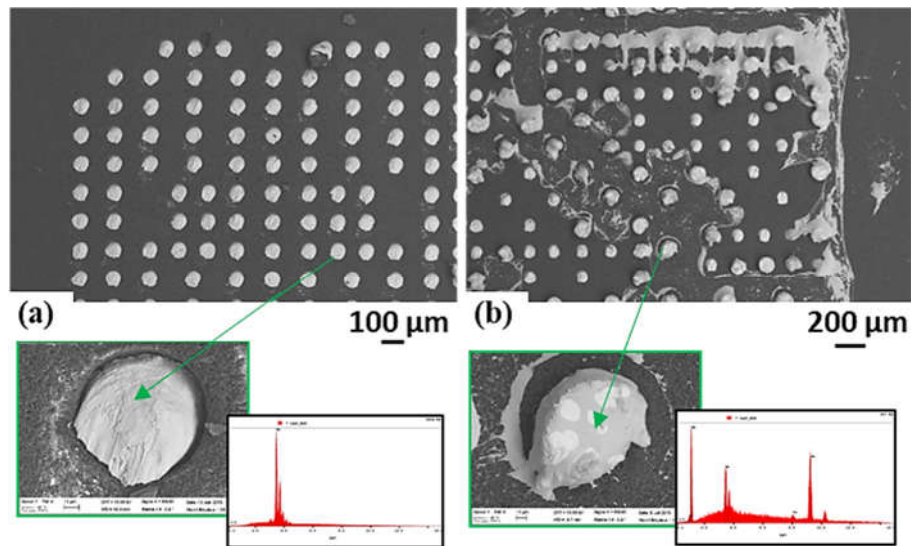


Figure 5.4: Images MEB des brasures résiduelles après le retrait (a) d'une puce de référence non exposée, et (b) d'une puce exposée au Ga liquide.

Les surfaces des brasures résiduelles de la Figure 5.4(b) donnent aussi une information supplémentaire sur la qualité de l'adhérence du Ga liquide sur les brasures. De par les analyses EDX confirmant la présence et la localisation du Ga liquide, on observe plusieurs cas de brasures présentant une fragilisation sévère jusqu'à dissolution complète de la brasure résiduelle (voir chapitre 3). Cette fragilisation importante est le signe d'un contact intime entre la surface des brasures et le Ga liquide lors de sa traversée dans le gap. En effet, du fait de la grande rapidité de pénétration du Ga par l'action de la succion, on peut aisément conclure que la contrainte maximale de rupture de la couche d'oxyde du Ga a été dépassée [52], ce qui a facilité une bonne adhérence sur les brasures.

Différents tests d'accélération de la fragilisation ont été effectués sur des puces exposées pour différents temps et températures d'exposition (une puce étant utilisée une seule fois), et des tests de cisaillement de puces ont été effectués pour évaluer la résistance mécanique de la matrice de brasures. De légères diminutions (5 à 35%) de la résistance au cisaillement des puces exposées sont observées comparé à la résistance d'une puce référence non exposée (Fig. 5.5). On remarque aussi que cette diminution est d'avantage liée à la quantité de Ga qui a adhéré sur les brasures, qu'aux conditions d'exposition (temps et température d'exposition). La pénétration incomplète et inhomogène (non identique d'un test à l'autre) du Ga liquide, n'a pas permis d'établir une relation entre le degré de sévérité de la fragilisation et les conditions d'exposition (temps et température), mais plus avec le nombre de brasures contactées (et donc fragilisées) par le Ga liquide.






Référence 617 N	30min	60min
90°C	470 N 	/
110°C	578 N 	539 N 
130°C	402 N 	588 N 

Figure 5.5: Forces de cisaillement de puces exposées en fonction de la quantité de Ga liquide qui a pénétré dans le gap; les inserts montrent les matrices de brasures après rupture.⁸

Il existe certaines techniques de dispense d'underfill dans le gap (dispense aidée ou assistée par la pression, la gravité ou le vide) [7], qui pourraient être exploitées pour améliorer l'écoulement capillaire du Ga liquide dans un gap. Une faisabilité très préliminaire de ces techniques a été évalué pour le Ga liquide, mais n'a pas donné des améliorations par rapport aux critères visés. En effet, en injectant le Ga liquide avec une pression élevée dans le gap (dispense assistée par la pression), on obtiendrait la même pénétration inhomogène que l'aspiration par le vide. De plus, les techniques d'écoulement assisté par la gravité ou par le vide, peuvent permettre d'améliorer l'écoulement de l'underfill en inclinant le module ou grâce à un différentiel de pression (en appliquant le vide avant ou après la dispense) [7], [179]; mais ces techniques ne fonctionneraient pas avec le Ga liquide, car elles nécessiteraient au préalable, un début d'écoulement dans le gap, ce qui n'est pas le cas avec le Ga liquide. De plus, certaines techniques utilisant un équipement de dispense spécialisé seraient difficiles à adapter pour le Ga liquide à cause des risques de contaminations.

Aussi, il est important de mentionner que cette méthode d'exposition de Ga liquide pur génère beaucoup de résidus de Ga sur le substrat qui sont difficiles à enlever par la suite, et donc problématiques pour le remplacement subséquent d'une nouvelle puce et la fiabilité du module complet.

5.3.2 Création et caractérisation d'émulsions à base de Ga liquide

Les propriétés particulières du Ga liquide (tension de surface et angle de contact élevés) imposent la nécessité d'optimiser son action capillaire dans le gap. Des études ont montré qu'enrober une goutte de ML par un liquide externe (comme l'eau ou l'huile) permet au ML de s'écouler plus en douceur dans un gap, la présence du liquide externe jouant le rôle d'une couche de glissement interfaciale entre le ML et les parois du gap [180]. Cette propriété a déjà été

⁸ Chaque condition d'exposition a été répétée une fois.

exploitée avec le Ga liquide ou ses alliages ($eGa^{75.5}In^{24.5}$, $Ga^{67}In^{20.5}Sn^{12.5}$, $Ga^{61}In^{25}Sn^{13}Zn^1$ [54])⁹ pour certaines applications comme des micro pompes ou micro valves (gouttelettes de ML enrobées d'une solution électrolyte et actionnées par une tension alternative) [180], [181]. Toutefois, un conditionnement du Ga liquide sous forme d'émulsion (fines gouttelettes de Ga liquide dispersées dans le liquide externe) serait plus approprié au contexte de notre étude, du fait de la présence d'obstructions (brasures) dans les gaps des puces *Flip-Chip*.

Une émulsion est le terme qui définit une dispersion d'un liquide dans un autre liquide non miscible. Le liquide interne (formant de fines gouttelettes) est la phase dispersée ou discontinue, et le liquide externe (qui enrobe ou entoure les gouttelettes) est la phase dispersante ou continue [182], [183]. Les émulsions ont des applications dans de nombreux domaines comme l'alimentation ou la cosmétique; ça peut être des mélanges de type huile dans eau (H/E) : phase huileuse dispersée dans une phase aqueuse (ex. la mayonnaise), ou des mélanges de type eau dans huile (E/H): phase aqueuse dispersée dans une phase huileuse (ex. la crème corporelle) [182], [184]. La création d'une émulsion se fait généralement par un mixage ou mélange vigoureux des deux liquides, ce qui permet de rompre la phase dispersée en petites gouttelettes. Cependant, le contrôle et l'uniformisation de la taille et forme des gouttelettes requière l'utilisation de méthodes appropriées. Parmi les différentes méthodes de création d'émulsions compatibles avec des ML, les méthodes dites "sur puce" (microfluidique, moulage direct ...) ont démontré leur efficacité pour la création de macro-émulsions monodispersées¹⁰, alors que les méthodes dites "hors puce" (sonication, mélange par cisaillement ...) génèrent des gouttelettes polydispersées¹¹ mais de plus petites tailles (mini à nano-émulsions) [181], [185]. Dans ce travail, la microfluidique et la sonication ont été explorées en vue de retenir la méthode qui permettrait d'avoir le meilleur compromis qualité de l'émulsion vs. volume de production d'émulsions à base de Ga liquide.

La stabilité cinétique d'une émulsion est une caractéristique très importante qui lui garantit une qualité optimale (sans dégradation dans le temps). Différents processus de dégradation peuvent provoquer l'instabilité d'une émulsion en fonction des propriétés des phases en présence, mais dans beaucoup de cas, l'utilisation d'un émulsifiant¹² (ou tensioactif) peut permettre de corriger ces instabilités [182]. L'oxydation naturelle du Ga liquide (et ses alliages) – qui lui permet d'adopter des formes stables – à l'air ambiant, est aussi présente lorsqu'il est immergé dans un liquide contenant de l'oxygène [52], [180]. Cette couche d'oxyde peut ainsi garantir une certaine stabilité des émulsions à base de Ga liquide mais des dégradations comme la coalescence (en cas de secousse) ou la sédimentation (due à la grande densité du Ga [184]) des gouttelettes de Ga liquide peuvent toutefois survenir. Au-delà de sa stabilité, la granulométrie (distribution de taille et diamètre moyen) et les propriétés rhéologiques (concentration, viscosité dynamique) de l'émulsion auront un impact important sur sa capacité à s'infiltrer dans le gap. Les émulsions sont parfois désignées en fonction du diamètre moyen de leurs gouttelettes : ça peut être des macro-émulsions (100 à 1 μm), des mini-émulsions (1 μm à 100nm), des micros ou nano-

⁹ La majorité des études utilisent ces alliages à base de Ga à cause de leur température de fusion avantageuse qui est inférieure à celle du Ga. Donc sauf mention contraire, le terme métal liquide (ML) sera employé/utilisé dans ce chapitre lorsqu'il s'agira d'une référence à un des alliages du Ga, sinon le terme Ga liquide sera/restera employé pour le Ga pur.

¹⁰ Gouttelettes à taille unique ou très faible distribution de tailles.

¹¹ Gouttelettes de tailles différentes.

¹² Molécules amphiphiles (possédant à la fois un groupe hydrophile et un groupe hydrophobe).

émulsions (100 à 10 nm) [182]. Elles peuvent aussi être désignées en fonction de leur concentration (fraction volumique de la phase dispersée ϕ) : des émulsions très diluées et diluées sont obtenues pour de très faibles ($\phi < 0,02$) et faibles concentrations ($0,02 < \phi < 0,3$), alors que des émulsions concentrées et très concentrées sont obtenues pour des moyennes ($0,3 < \phi < 0,74$) et fortes concentrations ($0,74 < \phi$) respectivement [182], [184].

Les objectifs plus spécifiques de cette section des résultats seront donc : d'explorer les méthodes de génération de micro gouttelettes de Ga liquide dans un liquide externe afin d'optimiser la qualité des émulsions obtenues (stabilité de l'émulsion, choix du liquide externe, taille des gouttelettes, concentration de l'émulsion ...).

Les ML sont des liquides immiscibles avec la plupart des liquides (solutions aqueuses, liquides ioniques, solvants organiques [181]), ce qui offre un vaste choix pour la phase continue. Un survol de la littérature permet de constater que les émulsions à base de ML peuvent être créées à partir d'une large variété de phases continues comme l'eau [186]–[188], des solvants (l'alcool isopropylique (IPA) et éthanol) [189]–[191] ou même des élastomères [192], [193]. Dans le cadre de ce projet de recherche, le choix de la phase continue s'est porté sur un liquide lavable à l'eau, pour minimiser la quantité de résidus sur le module après l'exposition des brasures au Ga liquide. De plus, le choix des quatre groupes de liquides lavables à l'eau retenus s'est fait dans la plage restreinte de produits chimiques compatibles avec les modules microélectroniques et déjà utilisés dans les procédés d'assemblages de puces microélectroniques : des *solder flux* (solutions utilisées pour désoxyder les surfaces des interconnexions lors de leur formation), du glycérol, l'IPA et de l'eau [194], [195]. Au vu de la très grande tension de surface du Ga liquide (10 à 30 fois supérieure à l'un des liquides susmentionnés [177]), le Ga aura une tendance naturelle à former des gouttelettes (phase dispersée) lors de son mélange avec l'un des liquides étudiés (phase continue). Les deux solutions de *solder flux* utilisées dans ce travail ont été fournies par notre partenaire industriel, et pour des raisons de confidentialité on les nommera *solder flux A* et *solder flux B*. Le glycérol et l'IPA ont été acheté auprès de la compagnie *Anachemia Chemicals Inc*. Le tableau 5.1 donne les valeurs des propriétés physiques de ces liquides.

Liquides	Densité (kg/m ³)	Viscosité dynamique (mPa.s)	Tension de surface (mN/m)
IPA	800	2,2	21
Eau	1000	1	72
Eau+5wt%PVA ⁺	1010	40	55
Glycérol	1230	1412	63
<i>Solder flux A</i> *	non disponible	500	non disponible
<i>Solder flux B</i> *	989	107	28
Ga liquide	6080	1,9	720

Tableau 5.1: Propriétés physiques des liquides utilisés dans ce travail [51], [177], [196],
⁺[197] et *valeurs fournies par le partenaire industriel.

5.3.2.a Création d'émulsions par la microfluidique

Le processus de fabrication des dispositifs microfluidiques utilisés pour la génération de gouttelettes de Ga liquide est présenté en détail en Annexes A et B. Notre choix de motif de dispositif microfluidique s'est porté sur la géométrie à focalisation d'écoulements (Fig. 5.6) – qui a déjà eu du succès pour la génération de gouttelettes microscopiques de métaux liquides (ML) [198], [199].

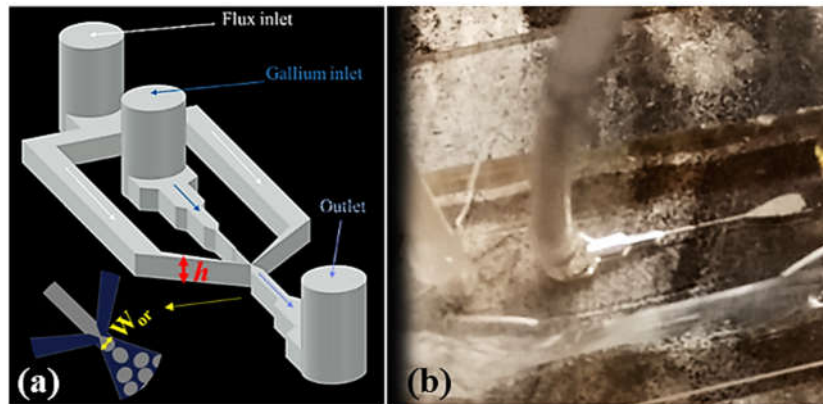


Figure 5.6: (a) Schéma des dispositifs à focalisation d'écoulements utilisés dans ce travail et (b) Image du dispositif microfluidique pendant la génération des gouttelettes.

Pour un dispositif à focalisation d'écoulement, les dimensions caractéristiques qui ont le plus grand impact lors de la génération de gouttelettes sont celles de l'orifice de focalisation : sa largeur w_{or} et la hauteur des microcanaux h (Fig. 5.6(a)) [200]. Des premiers essais concluants ont permis d'obtenir des émulsions à base de Ga liquide avec un dispositif 40/20 (w_{or}/h en μm) et la solution de *solder flux A*. Des gouttelettes d'un diamètre moyen de $317 \mu\text{m}$ ont été obtenues avec les débits de $10 \mu\text{l/min}$ (Q_d) et $20 \mu\text{l/min}$ (Q_c) pour la phase dispersée (Ga liquide) et la phase continue (*solder flux A*) respectivement (Fig. 5.7(a)). Comme attendu, il apparaît que les gouttelettes de Ga liquide obtenues par les dispositifs microfluidiques (Fig. 5.7(b)) ont des tailles plus homogènes comparé aux émulsions obtenues par un mixage manuel (Fig. 5.7(d)). Par contre, des signes de coalescence des gouttelettes sont visibles quelques minutes après la collecte de l'émulsion (Figs. 5.7(a) et 5.7(b)).

Différentes itérations de génération de gouttelettes de Ga liquide à partir des dispositifs microfluidiques ont été effectuées (en faisant varier la phase continue, les débits volumiques des phases et les dimensions des microcanaux) dans le but d'améliorer la qualité des émulsions créées : stabilité de l'émulsion (minimiser les dégradations dans le temps) et granulométrie de l'émulsion (réduire la taille des gouttelettes de Ga liquide à un diamètre maximal de $20 \mu\text{m}$ pour mieux s'ajuster dans le gap des puces à interconnexions à pas fin de $37 \mu\text{m}$ de hauteur).

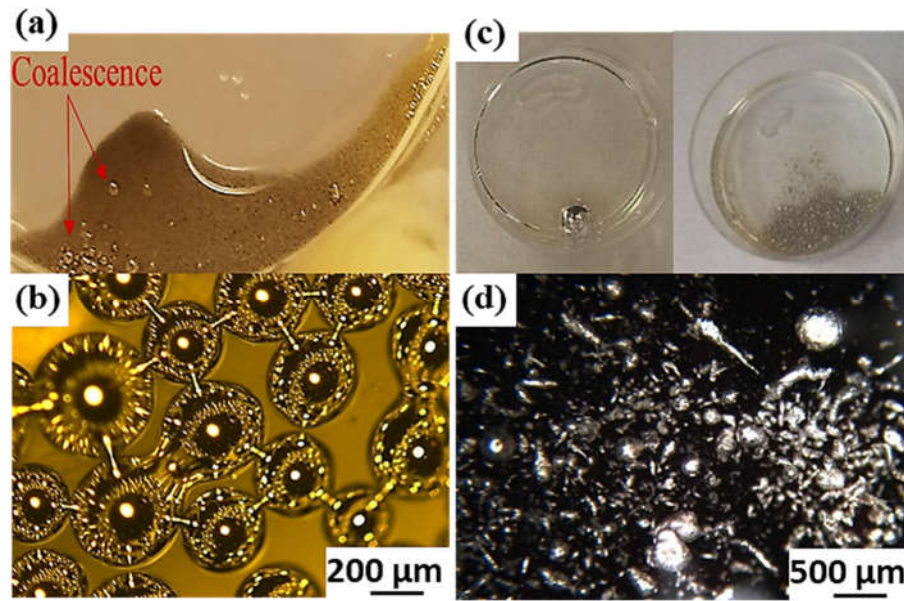


Figure 5.7: Images d'émulsions solder flux A_ Ga liquide 30 minutes après leur création par (a) & (b) la microfluidique et (c) & (d) mixage manuel.

▪ Dimensions de l'orifice fixes – Débits des phases fixes – Phase continue variable:

La coalescence des gouttelettes observée sur les Figures 5.7(a) et 5.7(b) est indicative d'une importante instabilité de l'émulsion *solder flux A*-Ga. Différentes phases continues ont donc été évaluées en vue de corriger cette rapide dégradation.

Bien que les compositions chimiques exactes des solutions de *solder flux* ne soient pas divulguées par les fabricants, une comparaison des proportions des composés qu'ils contiennent peut permettre d'évaluer l'impact de la composition du *solder flux* sur la stabilité des émulsions créées. En effet, une légère réduction de la coalescence a été observée pour les gouttelettes de Ga formées dans le *solder flux B* (60-70wt% de solvant et 30-40wt% d'agent activateur) (Fig. 5.8(a)) comparé à celles précédemment formées dans le *solder flux A* (84-86wt% de solvant, 9-11wt% de résine et 4-6wt% agent activateur) (Fig. 5.7(b)). La plus grande quantité d'agents activateurs – constitués d'éléments actifs et d'autres additifs comme des tensioactifs [11], [22] – contenu dans le *solder flux B*, est donc très probablement responsable de l'amélioration de la stabilité observée. En effet, bien que la couche d'oxyde de Ga puisse aider à stabiliser les gouttelettes de ML contre une coalescence immédiate, des études ont montré qu'ajouter des tensioactifs (l'alcool polyvinyle (*PVA*) ou le dodécylsulfate de sodium (*SDS*)) à la phase continue pourrait prévenir ou minimiser les événements de coalescence indésirables des émulsions à base de ML [52], [181]. Alors que *Hutter et al.* parviennent à stabiliser les gouttelettes de ML dans une solution d'eau+20wt%glycérol+5wt%*SDS* (Fig. 5.8(d) [198], *Thelen et al.* utilisent de faibles concentrations de *PVA* (0.1 wt%) ajoutées au glycérol pour prévenir la coalescence des gouttelettes de ML formées (Fig. 5.8(c)) [199]. Ces deux tensioactifs (avec des concentrations identiques) ont été testés dans ce travail (eau+5wt%*PVA* et eau+5wt%*SDS*), et une meilleure stabilité des gouttelettes a pu être observée (pas de coalescence à court terme) (Fig. 5.8(b)).

Il est intéressant de remarquer la présence de liaisons ou connexions entre les gouttelettes de ML pour toutes les émulsions de la Fig. 5.8 (dans ce travail¹³ et dans la littérature), qui sont absentes pour les émulsions générées par mixage manuel (Figs. 5.7(c) et 5.6(d)). Cette particularité peut être imputée aux caractéristiques de la microfluidique (génération continue à fréquence élevée [201], [202]) et aux propriétés des ML (tension de surface élevée qui aura une tendance naturelle à s'opposer à la coupure nette entre deux gouttelettes successives formées à intervalles très courts). Ce filet de liquide entre les gouttelettes pourrait expliquer le risque prévalent de coalescence pour les émulsions de ML créées avec des dispositifs microfluidiques (même avec l'utilisation de tensioactifs). Les optimisations effectuées dans ce travail ont donc permis de garantir une stabilité des émulsions à court terme, mais ne suppriment pas le risque de coalescence en cas de fortes secousses lors de manipulations ultérieures.

De plus, une sédimentation des gouttelettes de Ga liquide est observée dans les deux phases continues utilisées en raison du déséquilibre des densités (densité du Ga liquide ~ 6 fois supérieure à celles de l'eau ou des *solder flux*). Cette sédimentation est plus lente dans les *solder flux* du fait de leur viscosité élevée (~ 100 fois supérieure à celle du Ga liquide) comparée à la faible viscosité de l'eau (~ 2 fois inférieure à celle du Ga liquide) (voir Tableau 5.1).

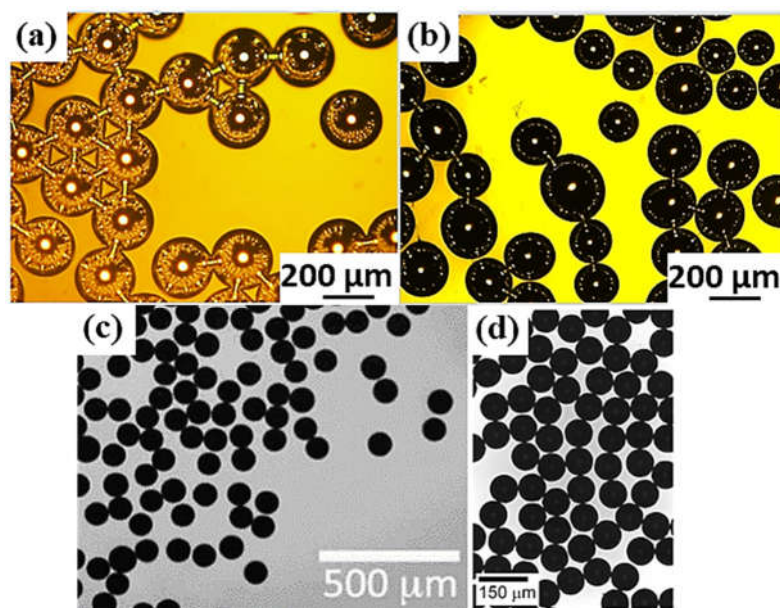


Figure 5.8 : Comparaison de la stabilité des émulsions (a) *solder flux* B-Ga et (b) eau+5wt%PVA-Ga créées dans ce travail; avec les émulsions (c) Glycérol-0.1wt%PVA_ML [199] et (d) eau+20wt%glycérol+5wt%SDS_ML [198] de la littérature.

■ Dimensions de l'orifice fixes – Débits des phases variables – Phase continue variable:

Le changement de la phase continue a permis d'améliorer la stabilité de l'émulsion (réduction de la coalescence) mais pas d'optimiser la taille des gouttelettes formées ($\sim 100\text{-}300\text{ }\mu\text{m}$) qui est encore un ordre de grandeur supérieur à l'objectif visé de $20\mu\text{m}$.

Comme il a été mentionné précédemment, différents facteurs peuvent influencer la génération de gouttelettes, et pour des dimensions de l'orifice et propriétés des phases fixées, le régime d'écoulement qui s'installe en aval de l'orifice de focalisation sera fonction des débits des phases (valeurs des débits et ratio entre débits) [203], [204]: si le débit de la phase continue est

¹³ Images prises environ 30 minutes après la création des émulsions.

trop faible, son élan ne sera pas suffisant pour entrainer la phase dispersée et celle-ci remontera par les canaux de la phase continue (régime de déplacement visqueux (Fig. 5.9(a-v))); si le débit de la phase continue est moyen, il devient suffisant pour repousser la phase dispersée et la forcer à passer à travers l'orifice sous forme d'écoulement tubulaire (régime de tube (Fig. 5.9(a-iv))); lorsque le débit de la phase continue devient assez élevé, son inertie causera le pincement de la phase dispersée en amont de l'orifice, et la phase dispersée se fragmentera en gouttelettes (régime de goutte (Fig. 5.9(a-iii))); pour des débits de phase continue très élevées, l'inertie de la phase continue la conduira plus rapidement à travers l'orifice, et l'écoulement de la phase dispersée sera réduite à travers l'orifice sous forme de jet ou fil mince (Figs. 5.9(a-ii) et 5.8(a-i)). Des fines gouttelettes sont formées dans le régime de jet par détachement de la pointe du jet, elles sont généralement polydispersées et ne dépendent pas des dimensions de l'orifice [203], [204].

De façon générale, il en ressort que le régime de gouttes recherché s'obtient pour une plage de débits des phases bien délimitée où le débit de la phase continue est suffisamment supérieur à celui de la phase dispersée pour la fragmenter en gouttelettes. La Figure 5.9(b) montre un schéma synthèse des configurations et régimes d'écoulements obtenues dans ce travail en fonction des débits des phases utilisées. Plusieurs répétitions ont permis de déterminer les valeurs et ratios de débits qui permettaient d'optimiser la taille des gouttelettes formées de chaque émulsion (Fig. 5.9(c)). Il en ressort que les plus petites gouttelettes d'environ 42 μ m de diamètre moyen ont pu être obtenues avec le système eau+5wt%PVA-Ga liquide, un débit de la phase continue (Q_c) de 100 μ l/min et un débit du Ga liquide (Q_d) de 20 μ l/min.

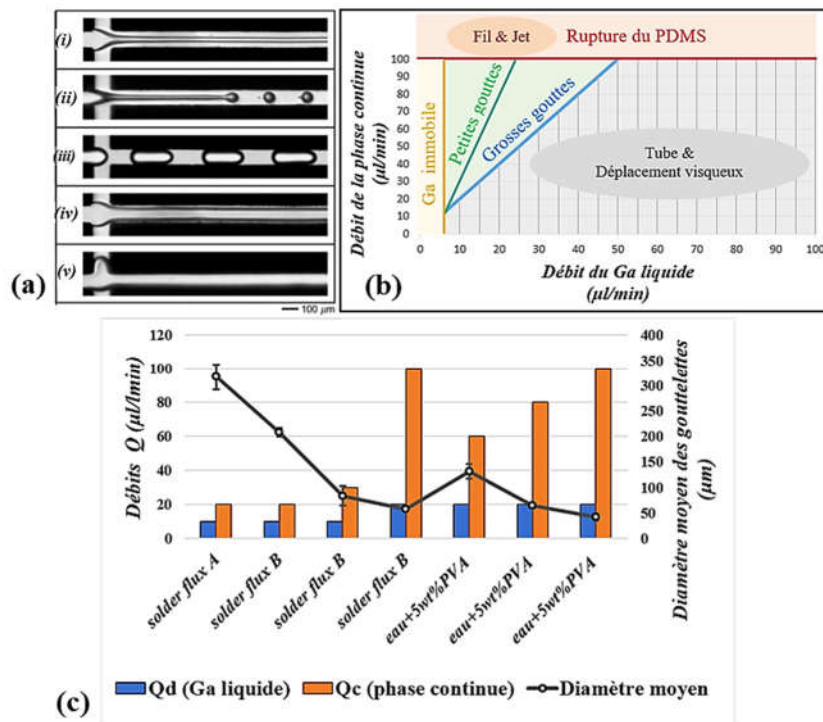


Figure 5 9: (a) Régimes d'écoulements typiques : (i) fil, (ii) jet, (iii) goutte, (iv) tube, et (v) déplacement visqueux [204], (b) schéma récapitulatif des configurations obtenues dans ce travail en fonction des débits volumiques des phases et (c) graphique des différents débits utilisés dans le régime de gouttes pour différentes phases continues.

Il a été vu dans la section précédente que la génération des gouttelettes est liée à la compétition entre les forces capillaires et visqueuses des phases en présence. En effet, si les forces capillaires sont dominantes, elles auront tendance à réduire la surface de contact entre les phases et les gouttelettes pourront être formées; mais au contraire si les forces visqueuses sont dominantes, alors elles induiront une résistance au cisaillement qui fera étendre l'interface et produire des écoulements parallèles [205]. Le régime de goutte est donc généralement obtenu pour de très faibles valeurs du nombre capillaire de la phase dispersée ($10^{-4} < Ca < 10^{-1}$) où les forces capillaires dominent toutes les autres forces (avec $Re \ll 1$ et $We \ll 1$) [203], [204], [206]–[208]. Pour des émulsions standards E/H ou H/E, cette plage de valeurs du nombre capillaire peut facilement permettre d'estimer les débits des phases à utiliser pour minimiser la taille des gouttelettes. Par contre, il a été montré que les propriétés particulières de la phase dispersée (ex. liquide très visqueux ou très dense) peuvent influencer la dynamique de rupture des gouttelettes [209], [210] et donc affecter la taille finale des gouttelettes formées [199], [211], [212].

En effet, pour le système optimal créé à la Figure 5.9(c), (dispositif 40/20, émulsion eau+5wt%PVA-Ga, $Q_c=100\mu\text{l/min}$, $Q_d=20\mu\text{l/min}$, ratio des débits $q=5$ et diamètre moyen des gouttelettes $42\mu\text{m}$), on observe que bien que les nombres capillaires des deux phases soient assez faibles, la grande densité du Ga liquide induit une contribution plus importante des forces inertielles de la phase dispersée (capillaire>inertielle>visqueuse : $Ca_d \sim 10^{-3}$, $Re_d \sim 10^2$, $We_d \sim 10^{-1}$ pour le Ga liquide) en comparaison de la phase continue (capillaire>visqueuse>inertielle : $Ca_c \sim 10^{-1}$, $Re_c \sim 10^{-1}$, $We_c \sim 10^{-1}$ pour l'eau+5wt%PVA). Cette grande contribution de l'inertie du Ga liquide aura donc un impact sur la taille des gouttelettes, qui sera plus grande comparée à celle obtenue pour un liquide moins dense dans les mêmes conditions. De plus grands débits de la phase continue pourraient permettre de réduire d'avantage la taille des gouttelettes par l'augmentation de la vitesse de 'pincement' des gouttelettes. Cependant, au-delà des débits de la phase continue excédants $100\mu\text{l/min}$, la limite de pression que peut supporter la jointure PDMS-verre est dépassée et le PDMS se rompt en induisant des fissures dans le dispositif qui devient défaillant (Fig. 5.9(b)).

▪ Dimensions de l'orifice variables – Débits des phases fixes – Phase continue fixe:

En plus des débits, la taille des gouttelettes formée dépend aussi grandement des dimensions de l'orifice de focalisation [213]. De nouveaux dispositifs avec des dimensions (largeur w_{or} /hauteur h) de l'orifice réduites (30/20, 20/20 et 10/20) ont été utilisés en vue d'optimiser d'avantage la taille des gouttelettes, mais une fois encore les débits nécessaires pour réduire d'avantage les tailles de gouttelettes n'ont pas pu être atteints sans causer la rupture du PDMS. En effet, du fait de sa grande tension de surface, la pression nécessaire pour injecter le Ga liquide à travers l'orifice sera très sensible aux changements de dimensions de l'orifice. En utilisant la relation de Young-Laplace donnée par l'équation (5.1) qui définit la pression critique P (Pa) requise pour franchir la barrière d'énergie capillaire d'un ML afin de l'aspirer ou l'injecter dans un microcanal [53], [214], [215]:

$$P = 2\gamma\cos\theta(1/w_{or} + 1/h) \quad (5.1)$$

où γ et θ sont la tension de surface du ML et son angle de contact avec les parois du microcanal, et w et h sont la largeur et la hauteur du microcanal respectivement; on est en mesure d'estimer la pression nécessaire au Ga liquide pour traverser l'orifice : pression qui augmente rapidement

de $P = 69$ kPa pour l'orifice 40/20 à $P = 139$ kPa pour l'orifice 10/20. De plus, d'autres géométries de dispositifs microfluidiques (géométrie en T [208], géométrie en F [216] et géométrie passive à division de gouttelettes [217]) ont été utilisées avec des petites dimensions des microcanaux de quelques dizaines de microns (versus des centaines de microns comme ceux utilisés dans la littérature), mais n'ont pas permis d'obtenir de meilleurs résultats qu'avec les dispositifs à focalisation d'écoulement. Les grands débits nécessaires pour réduire la taille des gouttelettes ont une fois encore induit des fissures dans le PDMS.

En plus de la grande pression à injecter dans les petits microcanaux, une autre problématique qui a pu être observée en manipulant le Ga dans les microcanaux de dimensions de quelques dizaines de microns, est que ces petits microcanaux sont rapidement bouchés ou obstrués par des résidus de la couche d'oxyde de Ga qui se détachent lors de l'écoulement du Ga liquide. On pourrait difficilement éliminer ces résidus par filtrage (comme on pourrait le faire pour éliminer les agrégats de solutions simples [213]) à cause de la ré-oxydation presque instantanée du Ga liquide [218]. Il a été montré que les liquides non aqueux comme l'huile pourraient limiter la fragmentation de l'oxyde de Ga liquide et laisser moins de résidus lors de l'écoulement du Ga dans un canal (le Ga étant entouré du liquide) [219], mais cette solution n'est pas envisageable pour nous car l'huile ne sera pas facilement lavable à l'eau et laissera des contaminations inacceptables sur le module lors de l'utilisation de l'émulsion.

On pourrait davantage optimiser notre système en jouant sur d'autres paramètres comme : les dimensions des canaux (fabrication de nouveaux dispositifs), les propriétés de la phase continue (varier la viscosité ou évaluer différentes concentrations de surfactants), les matériaux de fabrication des dispositifs (impression 3D avec des résines plus solides que le PDMS) ... mais ces optimisations sortent du cadre de ce projet de recherche.

5.3.2.b Création d'émulsions par la sonication

La sonication est utilisée depuis plusieurs années pour créer des émulsions pour diverses applications (dispersion des particules, encres...) à partir d'un large choix de couples de liquides immiscibles (incluant les ML) [186], [191], [220]. Ce qui fait le succès de la méthode de sonication est le fait qu'elle est assez simple à réaliser (un seul équipement requis : le sonicateur) et permet de créer de grands volumes de solutions dans un temps assez court. Néanmoins, la polydispersivité des gouttelettes (fragmentations aléatoires) peut être un inconvénient pour des applications spécifiques où une taille unique des gouttelettes est requise [186], [191], [220]. Le processus de génération des gouttelettes par la sonication est similaire à celui d'un vigoureux mélange manuel, mais utilise des ondes ultrasoniques à la place d'un support physique pour séparer la matière. Une goutte de la phase dispersée est introduite dans un volume de la phase continue; une tige métallique (généralement en acier) est alors introduite dans le mélange, et un transducteur qui convertit l'énergie électrique en énergie mécanique fait vibrer la tige à une fréquence ultrasonique définie (généralement ≥ 20 kHz), les amplitudes des vibrations très rapides créent des mouvements oscillants dans le mélange provoquant la formation de vides qui collapseraient (phénomène de cavitation) violemment à la fréquence élevée de la tige, provoquant ainsi des ondes de chocs qui vont séparer la matière et ainsi fracturer la phase dispersée [221], [222].

L'appareil à sonication *VCX 500 Sonicator & 13mm Probe* de la compagnie *PRO Scientific* a été utilisé dans ce travail (puissance et fréquence constantes de 500W et 20kHz respectivement) : voir Fig. 5.10. Les paramètres de sonication changeables sont : l'amplitude des ondes ultrasoniques, la pulsation qui détermine le temps de pause entre deux intervalles de sonication continue, et la durée totale de sonication.

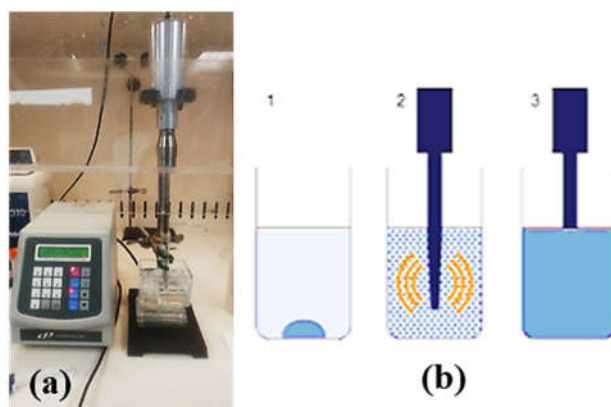


Figure 5.10: (a) Image du montage expérimental utilisé dans ce travail et (b) étapes de fabrication des émulsions par la méthode de sonication.

À l'exception des propriétés physiques des phases qui pourraient influencer la stabilité de l'émulsion, le seul autre paramètre qui aura un impact sur la taille des gouttelettes formées est la durée de sonication (pour une fréquence d'ondes fixée). En effet, une durée de sonication plus longue augmentera les dommages induits par cavitation, ce qui aura pour effet d'induire une ré-fragmentation des gouttelettes formées, et donc la réduction de la taille des gouttelettes [220], [223]. Pour cette raison, l'amplitude a été fixée à 20% en fonction des petits volumes de solution manipulés et la pulsation a été fixée à 5 secondes, et la durée de sonication sera le seul paramètre variable d'un test à l'autre.

Dans nos travaux de création d'émulsions à base de Ga liquide par la méthode de sonication, on s'est intéressé à une plus large variété de phases continues incluant l'IPA, l'eau et le glycérol. Le tableau 5.2 regroupe les principaux résultats des caractérisations des émulsions obtenues pour différentes phases continues, concentration de Ga liquide (ϕ) et durée de sonication (t).

N° du test	Phase continue	Concentration de Ga liquide ϕ	Durée de sonication t (min)	Vitesse de sédimentation des gouttelettes	Diamètre maximal des gouttelettes (μm)
A	solder flux B	0,8	1	moyenne	13
B	solder flux B	0,14	5	moyenne	13
C	solder flux A	0,8	1	moyenne	22
D	glycérol	0,14	1	faible	6
E	glycérol	0,25	5	très faible	6
F	glycérol	0,41	5	très faible	6
G	glycérol	0,63	5	très faible	6
H	1:2 eau:glycérol	0,14	1	faible	20
I	1:1 eau:glycérol	0,14	1	moyenne	40

<i>J</i>	<i>2:1 eau:glycérol</i>	<i>0,14</i>	<i>1</i>	<i>élevée</i>	<i>50</i>
<i>K</i>	<i>IPA</i>	<i>0,14</i>	<i>1</i>	<i>élevée</i>	<i>10</i>
<i>L</i>	<i>IPA</i>	<i>0,14</i>	<i>5</i>	<i>élevée</i>	<i>5</i>

Tableau 5.2: Caractérisation des différentes émulsions à base de Ga liquide obtenues par la méthode de sonication.

La Figure 5.11 montre un exemple d'émulsion à base de Ga liquide obtenue par sonication avec la solution de *solder flux B* (concentration de l'émulsion en Ga $\varphi = 0,8$ et durée de sonication $t = 1$ min). On observe que les gouttelettes obtenues sont polydispersées (diamètre des gouttelettes ~ 100 nm – 13 μ m) avec un diamètre maximal qui est d'ores et déjà en dessous de l'objectif visé de 20 μ m.

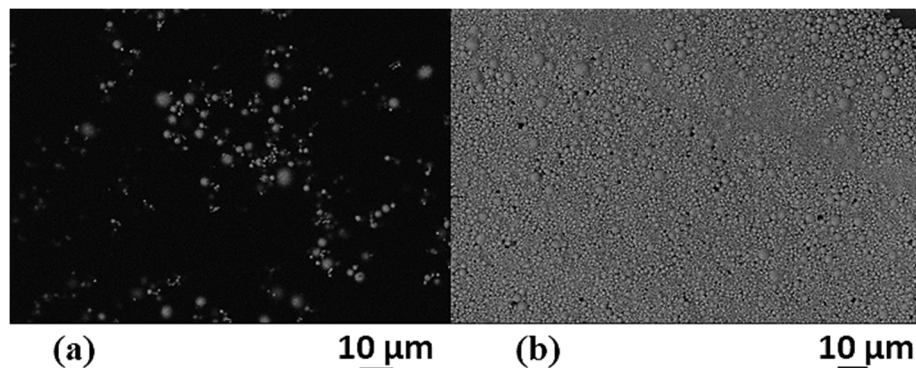


Figure 5.11 : Images d'émulsions *solder flux B*-Ga obtenue par la méthode de sonication (a) avant et (b) après évaporation de la phase continue ($\varphi = 0,8$ et $t = 1$ min).

L'analyse du tableau 5.2 fait ressortir différents points. Du fait des petits volumes manipulés ($0,5$ ml), de courtes durées de sonication (1 - 5 min) ont été suffisantes pour obtenir l'ordre de grandeur de la taille de gouttelettes de Ga visée. Tous les tests ont généré des gouttelettes polydispersées avec un diamètre minimal d'environ une centaine de nanomètres et un diamètre maximal variant de quelques micromètres à quelques dizaines de micromètres en fonction des conditions des tests (phase continue, concentration de Ga et durée de sonication).

Pour une concentration de Ga et une durée de sonication fixes, on observe des variations du diamètre maximal des gouttelettes en fonction de la phase continue (Tests N° A, C; B, L et D, H, I, J, K). Ces variations peuvent être attribuées à la différence entre propriétés physiques des phases continues qui influenceraient la propagation des ondes ultrasoniques et donc la puissance des ondes de chocs (responsables de la fragmentation de la phase dispersée) dans le milieu. Ceci dit, on remarque que dans l'IPA par exemple, la taille des gouttelettes peut être corrigée à une taille plus fine en augmentant la durée de sonication (Tests N° K, L) – étant donné qu'une durée de sonication plus longue permet d'augmenter les dommages induits par cavitation et donc induit des ré-fragmentation des gouttelettes formées [220], [223]). De façon analogue, en augmentant la concentration de Ga, une augmentation du temps de sonication s'avère efficace dans le *solder flux B* pour raffiner la taille des gouttelettes aux dimensions produites aux faibles concentrations (Tests N° A, B).

De même que précédemment observé pour les émulsions obtenues avec la méthode microfluidique, on observe une sédimentation des gouttelettes de Ga liquide qui est plus rapide dans les phases continues moins visqueuses (eau, IPA) comparées aux phases plus visqueuses (*solder flux* et glycérol). Des tests de création d'émulsions ont été effectués pour différents ratios volumiques (2:1, 1:1 et 1:2) d'un mélange eau:glycérol afin de rendre compte de l'effet de la viscosité de la phase continue sur la vitesse de sédimentation des gouttelettes de Ga liquide. Les Figures 5.12(a), 5.12(b) et 5.12(c) montrent les différentes gouttelettes de Ga obtenue par sonication 1 jour après leur création ($\phi = 0,14$, $t = 1$ min). On remarque que plus le ratio en glycérol (très visqueux) augmente dans le mélange, plus la vitesse de sédimentation des gouttelettes diminue, ce qui correspond bien avec l'augmentation de la viscosité du mélange eau:glycérol qui compense la grande densité du Ga liquide [184]. En effet, en utilisant la loi de Stokes qui équilibre la force hydrodynamique (de la phase continue) avec la force de gravité (de la phase dispersée), on est en mesure de déterminer la vitesse de sédimentation V des gouttelettes de Ga liquide pour des émulsions modérément concentrées ($\phi < 0,2$) par :

$$V = \frac{2\Delta\rho g R^2}{9\mu_c} (1 - 6,55\phi) \quad (5.2)$$

où $\Delta\rho$ est la différence de densité entre la phase dispersée et la phase continue, g la gravité, R le rayon des gouttelettes et μ_c la viscosité de la phase continue [184]. Il vient que pour un réservoir d'1 cm de hauteur (et $\phi = 0,14$), les gouttelettes de Ga mettront environ 20 jours à sédimer dans le glycérol (Test N° D) mais seulement 30min dans le mélange 1:1 eau:glycérol (Test N° J). Néanmoins, pour des liquides peu visqueux comme l'IPA, on remarque qu'une légère agitation permet de supprimer temporairement la sédimentation en redistribuant homogènement les gouttelettes de Ga liquide dans tout le volume.

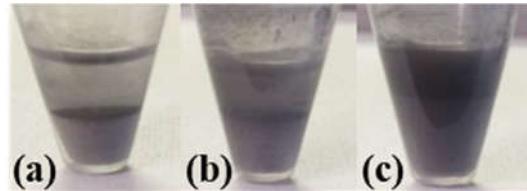


Figure 5.12: Images des émulsions eau:glycérol-Ga (1 jour après leur création) pour un ratio eau :glycérol de (a) 2 :1, (b) 1 :1, (c) 1 :2 ($\phi = 0,14$ et $t = 1$ min).

Il est aussi intéressant de remarquer que les gouttelettes de Ga générées par la sonication n'ont pas présentées de signes de coalescence (même plus un an après leur création), et ce indépendamment de la phase continue. Une hypothèse qui explique cette caractéristique est le fait que les fréquences ultrasoniques utilisées fragmentent vigoureusement le Ga liquide de façon à éviter toute liaison entre les gouttelettes, et la ré-oxydation instantanée des gouttelettes de Ga liquide (soutenue par les observations dans la littérature) les protège physiquement contre toute coalescence subséquente. De plus, des études ont montré que l'oxydation des gouttelettes de ML pendant la sonication est fortement corrélée à la texture et la forme des gouttelettes formées : plus l'oxydation est importante, moins les gouttelettes auront des formes sphériques et une couche d'oxyde plus épaisse et plus rugueuse [188], [224]. C'est bien le cas observé pour les émulsions créées à partir des solutions à base d'eau (Figs. 5.13(a) et 5.13(b)) où les surfaces

des gouttelettes de Ga liquide sont plus épaisses et plus ridées comparé aux émulsions obtenues dans le glycérol uniquement (Figs. 5.13(c) et 5.13(d)). On peut noter les formes polygonales des gouttelettes que Ga de la Figure 5.13(d) dues à la concentration élevée en Ga liquide ($\phi = 0,63$) qui impose les gouttelettes à se déformer pour occuper tous les espaces libres.

Certaines études ont utilisé des tensioactifs pour améliorer la stabilisation les nano-émulsions de ML en évitant l'agglomération des gouttelettes [189]–[191]. Quelques tests ont été effectués dans ce travail avec les tensioactifs déjà utilisés dans la littérature pour les ML (le SDS et le 1-Dodecanethiol ou C12SH) et pour différentes concentrations (0.5wt%, 1wt% et 5wt%), mais aucune amélioration notable n'a été observée sur la taille et la distribution des gouttelettes ou encore sur la stabilité des émulsions. On a donc fait le choix de ne pas utiliser de tensioactifs pour limiter le nombre de composés chimiques dans la méthode.

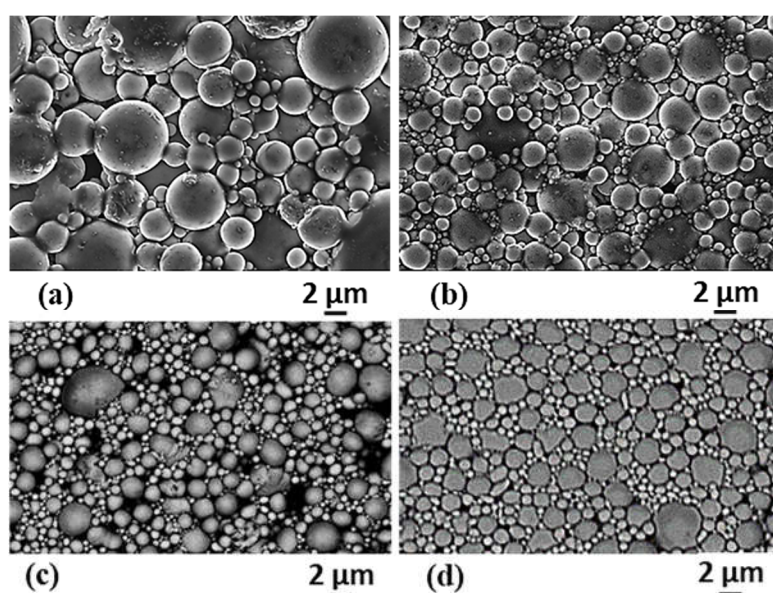


Figure 5.13: Images des émulsions obtenues avec la méthode de sonication : émulsions eau:glycérol-Ga pour un ratio eau:glycérol de (a) 2 :1, (b) 1 :1 ($\phi = 0,14$ et $t = 1$ min); et émulsions glycérol-Ga différentes concentrations de Ga de (c) 0,14 ($t = 1$ min) (d) 0,63 ($t = 5$ min).

5.3.2.c Choix de la méthode de création des émulsions

Le Tableau 5.3 donne une analyse comparative des résultats obtenus par les deux méthodes de création d'émulsions à base de Ga explorées dans ce travail. Il en ressort qu'en plus de la meilleure qualité des émulsions créées, sa simplicité de mise en œuvre et sa grande productivité, la méthode de sonication est la méthode la plus efficace qui a été retenue pour générer des gouttelettes de Ga liquides en vue de leur utilisation pour exposer une matrice de brasures d'interconnexions : les phases continues permettant d'obtenir les meilleurs résultats en terme de stabilité et granulométrie étant le glycérol et l'IPA.

	<i>Microfluidique</i>	<i>Sonication</i>
<i>Stabilité</i>	<i>Fort risque de coalescence et sédimentation*</i>	<i>Pas de coalescence mais risque de sédimentation*</i>
<i>Granulométrie</i>	<i>Formes sphériques & Monodispersivité</i>	<i>Formes sphériques & Faible polydispersivité</i>

* Dans tous les cas, une rapide sédimentation est observée pour les liquides les moins visqueux (ex. l'eau ou les solvants) mais peut être corrigée par agitation.

Tableau 5.3: Analyse comparative des résultats des deux méthodes de création d'émulsions à base de Ga liquide explorées dans ce travail.

5.2.3 Exposition d'une matrice de brasures d'interconnexions au Ga liquide en émulsion

Du fait de leur bonne stabilité et granulométrie, les émulsions choisies pour l'exposition des puces sont exclusivement celles qui ont été créées par la méthode de sonication. La caractérisation des émulsions obtenues par la méthode de sonication (section 5.3.2.b) a permis de dégager deux phases continues pour lesquelles on obtient une stabilité et une taille de gouttelettes optimale (diamètre maximal $\sim 5\text{-}6\text{ }\mu\text{m}$) : le glycérol et l'IPA. Étant donné que le diamètre maximal des gouttelettes de Ga de ces émulsions est assez petit, l'écoulement capillaire des émulsions a été effectif aussi bien dans les gaps d'interconnexions C4 (hauteur $60\text{ }\mu\text{m}$) que pour ceux des micro-C4 (hauteur $37\text{ }\mu\text{m}$).

La Figure 5.14(a) montre une puce à interconnexions à pas fins (micro-C4) après l'écoulement capillaire de l'émulsion D ($\phi = 0,14$) dans son gap. La faible tension de surface de la phase continue permet à l'émulsion de s'écouler naturellement dans le gap, sans besoin d'une action supplémentaire. Un premier test de cisaillement a été fait sans retirer l'émulsion après l'exposition, et a confirmé la présence des gouttelettes de Ga liquide homogènement sur toute la surface de la puce (Fig. 5.14(b)). Afin de minimiser tout paramètre externe qui pourrait influencer sur les tests de cisaillement, et aussi pour éviter toute contamination du Ga sur le banc de test, on a privilégié de retirer le Ga du gap avant les tests de cisaillement dans toute la suite du travail. Un simple lavage à l'eau et séchage permet de nettoyer le gap en enlevant complètement l'émulsion et tout résidu de Ga sur le substrat (Fig. 5.14(c)), ce qui est important pour minimiser un potentiel risque sur la fiabilité du module final.

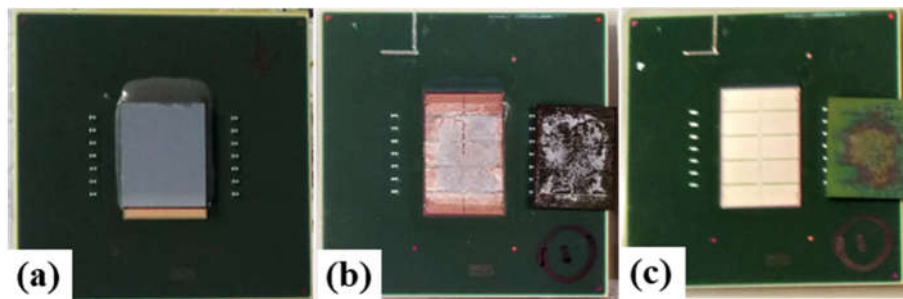


Figure 5.14: Images de modules à interconnexions à pas fins (micro-C4) (a) après l'infiltration de l'émulsion glycérol-Ga ($\phi = 0,14$) dans le gap entre la puce et le substrat, (b) après le retrait de la puce grâce à un test de cisaillement et (c) après le lavage à l'eau pour retirer tous les résidus de Ga.

La Figure 5.15 montre des images de brasures résiduelles après le retrait d'une puce de référence (Fig. 5.15(a)) et d'une puce exposée à l'émulsion D ($\phi = 0,14$) pendant 30min à 100°C¹⁴ (Fig. 5.15(b)). On peut remarquer qu'alors que les brasures de référence présentent des fractures ductiles, les brasures exposées présentent des fractures quasi-ductiles avec de faibles signes de fragilisation sur les contours de la brasure, mais avec une absence de Ga liquide dans son volume (confirmé par les analyses EDS). De plus, bien que la force de cisaillement de la puce de référence (183 N) soit réduite de 40% pour la puce exposée (106 N), la présence de différents modes de fractures (dans les brasures et à l'interface brasure/IMC) pour les deux puces, ne permet pas d'établir une relation directe entre la force de cisaillement de la puce et le degré de sévérité de la fragilisation des brasures. Ceci dit, on peut tout de même confirmer que le degré de sévérité de la fragilisation des brasures n'a pas été suffisant pour induire des fractures fragiles prioritairement dans le volume de la totalité des brasures.

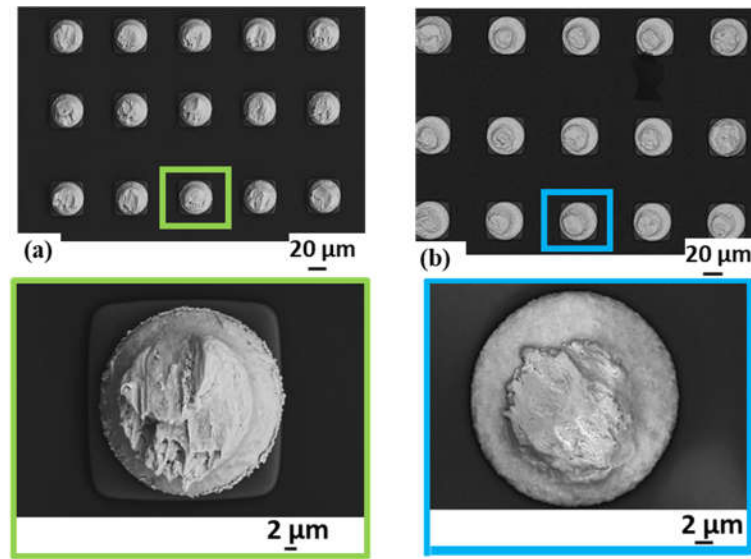


Figure 5.15: Images MEB de brasures résiduelles après le retrait d'une puce (a) de référence et (b) exposée à une émulsion glycérol-Ga ($\phi = 0,14$) pendant 30 min à 100°C.

Différentes concentrations d'émulsions glycérol-Ga (Tableau 5.2 Tests N° D, E, G) ont été utilisées afin d'évaluer l'effet de la concentration en Ga sur le degré de sévérité de la fragilisation des brasures. Bien que la faible tension de surface et angle de contact du glycérol améliorent le mouillage de l'émulsion sur les parois du gap, la concentration de l'émulsion peut aussi avoir un impact sur sa capacité à s'écouler dans le gap. En effet, alors que l'émulsion D ($\phi = 0,14$) met moins d'une minute à s'infiltrer dans le gap des interconnexions à pas fins, on observe une infiltration incomplète des émulsions E ($\phi = 0,25$) et G ($\phi = 0,63$) après plus d'une heure d'exposition.

Le temps d'écoulement (t) d'une émulsion à travers un gap peut être assimilé à celui d'un écoulement laminaire entre deux plaques parallèles, exprimé par l'équation (5.3) :

$$t = (3\mu L^2)/\gamma h \cos\theta \quad (5.3)$$

¹⁴ Cette condition d'exposition a été répétée 2 fois.

où μ , L , γ , h et θ sont respectivement la viscosité dynamique, la longueur des plaques dans le sens de l'écoulement, la tension de surface du liquide, la hauteur entre les deux plaques et l'angle de contact que fait le liquide sur les parois du canal [7], [101]. Il vient que le temps d'écoulement de l'émulsion dans le gap sera rallongé pour une augmentation de la viscosité de l'émulsion, or la viscosité d'une émulsion étant proportionnelle à la concentration de la phase dispersée (et la viscosité de la phase continue) [225], une augmentation de la concentration en Ga induira une augmentation de la viscosité de l'émulsion (et donc des temps d'écoulement très longs), qui se caractérise par une texture pâteuse des émulsions concentrées de glycérol-Ga (Figs. 5.16(c) et 5.16(d)) comparé à la texture liquide des émulsions diluées de glycérol-Ga (Figs. 5.16(a) et 5.16(b)).

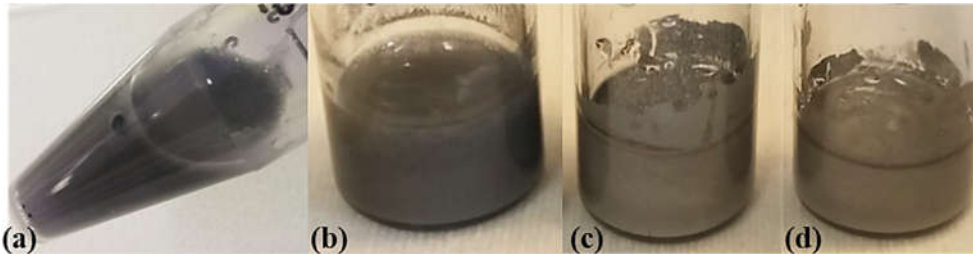


Figure 5.16: Images des émulsions glycérol-Ga obtenues pour différentes concentrations de Ga de (a) 14vol%, (b) 25vol%, (c) 52vol% et (d) 63vol%.

Afin de pouvoir bénéficier de la qualité des émulsions glycérol-Ga tout en maximisant la quantité de gouttelettes de Ga liquide infiltrées dans le gap, et ce pour un court temps d'infiltration, une optimisation de la mouillabilité des parois du gap a été effectuée en vue d'abaisser d'avantage l'angle de contact des émulsions concentrées (et donc leur temps d'écoulement). Étant donné que la mouillabilité d'une surface peut être modifiée grâce à un traitement chimique [177], un traitement au plasma d'oxygène (puissance : 250 W, pression : 300 mTorr et durée : 5 min) a été effectué sur les modules immédiatement avant l'exposition des émulsions concentrées, ce qui a permis de réduire le temps d'écoulement (dans le gap des interconnexions à pas fins) de l'émulsion G ($\phi = 0,63$) à 30 secondes.

Cependant, l'exposition d'une puce à interconnexion à pas fins (préalablement traitée au plasma O_2) à l'émulsion concentrée G ($\phi = 0,63$) – pendant 30min à $100^\circ C$ – n'a pas permis d'améliorer aussi bien la force de cisaillement de la puce (123 N) et le degré de sévérité de la fragilisation des brasures. Des séries de tests complémentaires utilisant différentes conditions d'expositions (temps et températures), différentes phases continues (*solder flux* et IPA) et différents traitement plasma (Ar et Ar/ H_2) ont été effectuées mais aucune différence notable du degré de sévérité de la fragilisation des brasures n'a été observée. Ces résultats supportent l'hypothèse selon laquelle il y aurait un mouillage (et adhérence) partiel ou nul des gouttelettes de Ga liquide à la surface des brasures, dû à la présence de la phase continue et de la couche d'oxyde des gouttelettes de Ga liquide qui ne se serait pas brisée. En effet, une analyse des images de brasures résiduelles non lavées (Fig. 5.17(a)) met en évidence l'agglomération des gouttelettes de Ga liquide autour des brasures inaltérées avec leur couche d'oxyde intact. Une action externe devient alors nécessaire pour dépasser la pression nécessaire pour provoquer la rupture de la couche d'oxyde et garantir une bonne adhérence du Ga liquide sur la surface des brasures.

Il a été montré que l'application d'une contrainte mécanique externe (comme une pression [169], [192], [193], [226]–[228] ou le contact d'une pointe métallique [220]) pouvait conduire

à déformer les gouttelettes de ML en émulsion jusqu'à la rupture de leur couche d'oxyde. Cependant, le contexte de ce travail – où les gouttelettes de ML enrobées d'un liquide et confinées dans un gap – rend ces actions très difficiles voire impossibles à réaliser. Néanmoins, une action alternative a pu être effectuée en soumettant le module à des rotations hautes vitesses (ex. 1 min à 6000 rpm) – après avoir bouché les ouvertures du gap pour contenir l'émulsion – mais n'a pas permis d'améliorer le degré de sévérité de fragilisation des brasures (et ce même en renforçant l'émulsion par des nanoparticules solides de tungstène (W) (Fig. 5.17(b)). Ainsi, malgré la bonne action capillaire de l'émulsion glycérol-Ga (infiltration rapide et homogène), l'environnement confiné de l'exposition combinée à la présence même de la phase continue (barrière physique) ne permettent pas de pouvoir atteindre une déformation importante des gouttelettes de Ga liquide jusqu'à la rupture de leur couche d'oxyde.

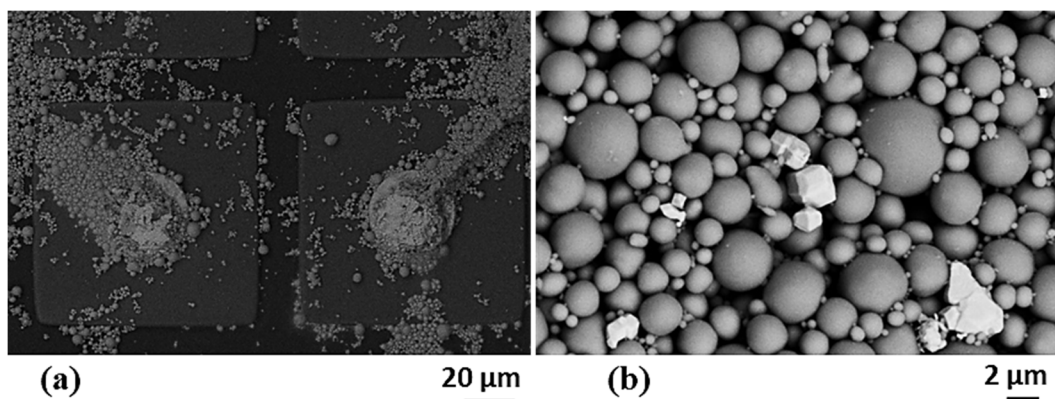


Figure 5.17: Images MEB (a) de brasures résiduelles non lavées et (b) d'une émulsion glycérol_W-Ga.

5.3.2.d Optimisation de la méthode d'exposition

Les deux méthodes d'exposition de puces microélectroniques précédemment explorées dans ce travail ont démontrées certaines limites : alors que l'exposition par le Ga pur se fait de façon incomplète et inhomogène, l'exposition par le Ga en émulsion ne garantit pas un degré de sévérité de fragilisation des brasures suffisant pour le retrait de la puce par de faibles forces. Cependant, la bonne action capillaire des émulsions à base de Ga liquide jumelée à la bonne adhérence et fragilisation du Ga liquide pur lorsqu'il est utilisé à l'air, pourraient permettre d'atteindre les critères de réussites visés. Une solution serait alors d'utiliser les émulsions à base de Ga liquide pour pouvoir infiltrer homogènement le Ga liquide dans le Gap, et ensuite supprimer la phase continue pour pouvoir exploiter le plein potentiel du Ga liquide lorsqu'il est appliqué à air; autrement dit, utiliser les émulsions faites à l'aide de solvants qui vont s'infiltrer dans le gap, et ensuite supprimer le solvant par évaporation pour exposer les brasures au Ga liquide pur.

La température d'évaporation de l'IPA (82,5 °C) appartenant à la plage des faibles températures d'expositions fixées pour la méthode de retrait de la puce (<150°C), le petit volume d'IPA (~ 3 μl) s'évaporerait en moins d'une minute après l'infiltration de l'émulsion IPA-Ga dans le gap (Fig. 5.18(a-i)), les gouttelettes de Ga s'aggloméreraient alors autour de la brasure (Fig. 5.18(a-

ii)). Il a été montré que la couche d'oxyde du ML est amphotère (qui peut se comporter comme une base ou un acide) et donc peut être enlevée par une solution de pH inférieur à 3 (ex. HCl) ou pH supérieur à 10 (ex. NaOH) [52], et ce même pour de très faibles concentrations ou vapeur d'acide ou base [52], [105], [229]. Supprimer la couche d'oxyde du Ga a pour effet d'augmenter sa tension de surface [105], [229], ainsi, en infiltrant une solution d'1% HCl dans le gap, les gouttelettes de Ga agglomérées autour de la brasure vont coalescer afin de minimiser les interfaces [199] et former une unique couche de Ga liquide qui adhère fortement sur la surface de la brasure (Figs. 5.18(a-iii) et 5.18(a-iv)). La Figure 5.18(b) montre les images optiques de surfaces de microC4 avant, pendant et après la fragilisation au Ga liquide par cette méthode d'exposition optimisée, qui met en évidence les deux étapes clés de la méthode : l'agglomération des gouttelettes de Ga autour de la brasure après évaporation de l'IPA (Fig. 5.18(b-ii)) et la coalescence des gouttelettes de Ga liquide sous l'action de l'HCl (Fig. 5.18(b-iii)).

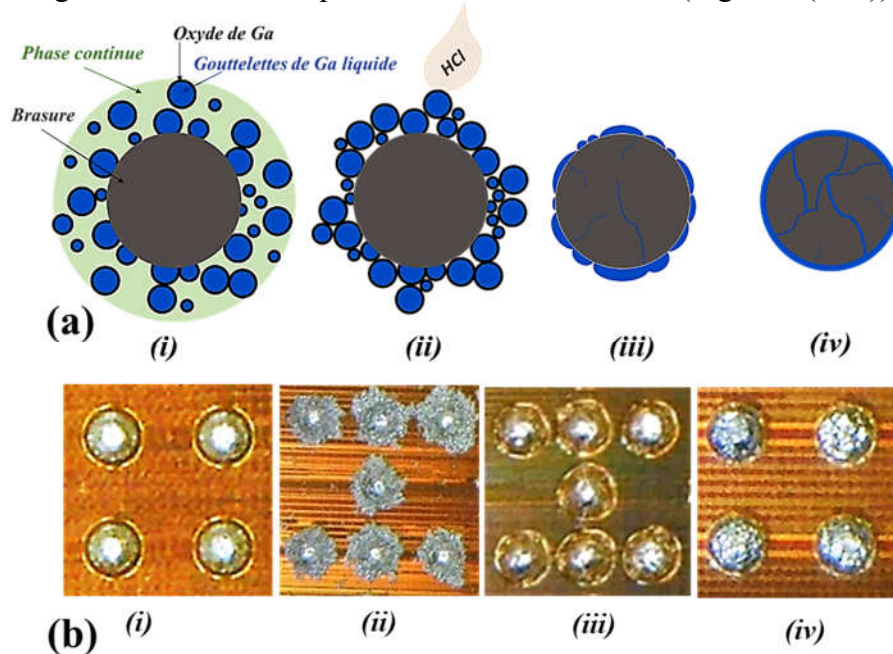


Figure 5.18: (a) Illustration des étapes d'optimisation de la méthode d'exposition : (i) exposition de la brasure à l'émulsion IPA-Ga, (ii) évaporation de l'IPA, (iii) adhérence du Ga liquide avec (iv) fragilisation de la brasure; et (b) Images de microC4 (i) avant, (ii) & (iii) pendant et (iv) après la fragilisation au Ga liquide par la méthode d'exposition optimisée.

Des matrices de brasures ont été exposées au Ga liquide en utilisant la méthode optimisée et des tests de cisaillement des puces (après rinçage à l'eau du gap) ont permis d'observer jusqu'à 65% de réduction de la force de cisaillement (correspondant à un maximum de 97 % de ruptures dans le volume des brasures) (Fig. 5.19). De plus, l'analyse des surfaces des brasures résiduelles montre une fragilisation importante des brasures (Fig. 5.20(b)) qui confirme le contact et l'adhérence du Ga liquide sur presque la totalité des surfaces des brasures. Une optimisation reste néanmoins à effectuer pour homogénéiser le degré de sévérité de fragilisation des brasures qui impacte sur la quantité de Ga liquide restant sur chaque site de brasure et la hauteur des brasures résiduelles (Fig. 5.20(c)). Il est aussi intéressant de noter le faible taux de résidus de Ga liquide sur le substrat confirmé par les Figures 5.20(b) et 5.20(c).


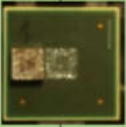
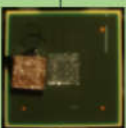
	Force de cisaillement (N)	Pourcentage de rupture dans le volume des brasures (%)
Référence	83 N 	99 %
100°C – 30 min	42 N	83 %
150°C – 15 min	28 N 	97 %
150°C – 30 min	36 N 	95 %

Figure 5.19: Forces de cisaillement et pourcentages de ruptures dans le volume des brasures exposées au Ga liquide par la méthode optimisée et pour différentes conditions de températures et temps d'exposition.¹⁵

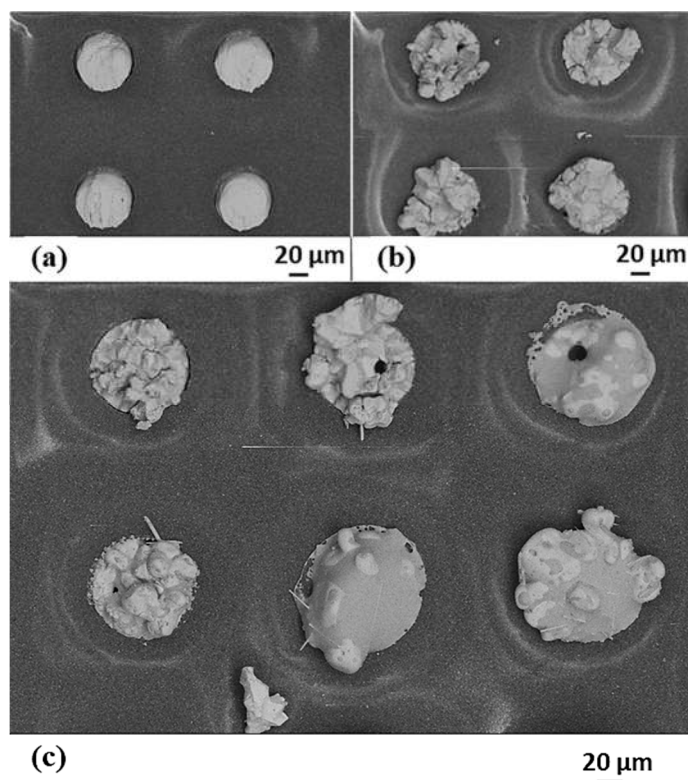


Figure 5.20: Images MEB de brasures résiduelles (a) avant et (b) & (c) après exposition des émulsions IPA-Ga ($\varphi = 0,14$) et 1% HCl .

¹⁵ Chaque condition d'exposition a été répétée une fois.

Le Tableau 5.4 donne un récapitulatif des différentes étapes d'optimisation de la méthode d'exposition d'une matrice de brasures d'interconnexions par le Ga liquide. Il en ressort que les propriétés particulières du Ga (tension de surface élevée et présence d'une couche d'oxyde) imposent de le conditionner sous forme de fines gouttelettes en émulsion (garantissant le contact du Ga avec la totalité des brasures) et de briser la couche d'oxyde du Ga (garantissant l'adhérence du Ga sur la surface des brasures) pour réaliser la séparation d'une puce à faible température et force.

	<i>Action capillaire du Ga liquide dans le gap</i>	<i>Adhérence du Ga liquide et fragilisation des brasures</i>
<i>Ga liquide pur</i>	<i>Pas d'infiltration</i>	<i>Pas de contact (et fragilisation) Ga liquide-brasures</i>
<i>Ga liquide pur + écoulement assisté par succion/aspiration</i>	<i>Pénétration inhomogène Infiltration rapide (<1sec)</i>	<i>Adhérence/contact (et fragilisation) bonne/grande mais inhomogène</i>
<i>Ga liquide en émulsion</i>	<i>Pénétration homogène Temps d'infiltration court ou moyen (avec un traitement plasma pour le glycérol)</i>	<i>Adhérence/contact (et fragilisation) homogène mais faible voire nulle</i>
<i>Ga liquide en émulsion (avec phase continue + adhérence assistée par voie mécanique)</i>	<i>Pénétration homogène Temps d'infiltration court ou moyen (avec un traitement plasma pour le glycérol)</i>	<i>Adhérence/contact (et fragilisation) homogène mais faible à moyenne</i>
<i>Ga liquide en émulsion (retrait de la phase continue + adhérence assistée par voie chimique)</i>	<i>Pénétration homogène Temps d'infiltration court</i>	<i>Adhérence/contact (et fragilisation) homogène et bonne/grande</i>

Tableau 5.4: Analyse comparative des méthodes d'exposition des puces au Ga liquide.

5.3.3 Effet du Ga sur la fiabilité du module final après la FML

Bien que la méthode précédemment développée ait démontré son efficacité à réaliser un nettoyage complet de l'excédent de Ga liquide sur le substrat, il demeure tout aussi important d'évaluer l'impact du Ga – présent dans les brasures résiduelles – sur la fiabilité du module final après la FML. En effet, au vu de son caractère hautement fragilisant sur la plupart des métaux solides, une diffusion prolongée du Ga liquide dans la métallurgie sous-jacente des brasures pourra entraîner des défaillances irréversibles dans le substrat et rendre le module inutilisable. La Figure 5.21 montre un exemple typique de la structure complète de brasures d'interconnexions C4 standard (Fig. 5.21(a)) et microC4 (Fig. 5.21(b)). Étant donné que la puce sera retirée après la fragilisation des brasures, on s'intéressera principalement¹⁶ à l'étude de

¹⁶ Le Ga présent dans les brasures résiduelles diffusera aussi dans les nouvelles brasures formées. Cependant, l'impact de cette quantité de Ga liquide sur la fiabilité du module final, ne pourra proprement être évalué qu'après le remplacement de la nouvelle puce.

l'impact du Ga liquide sur la partie substrat, soit dans les brasures résiduelles ou dans les couches et interfaces inférieures des brasures.

Lors de la formation des brasures, l'alliage de brasure mouille le métal de contact du substrat et il se forme des composés intermétalliques (IMC) qui garantissent un lien pérenne entre la brasure et le substrat [11], [22]. Ces IMC sont donc la première interface que rencontrera le Ga liquide lors de sa diffusion vers les métallisations inférieures du substrat. Notre travail se focalisera donc sur l'étude de l'action du Ga liquide sur ces IMC, et ce dans les conditions réelles propres au contexte du brasage tendre.

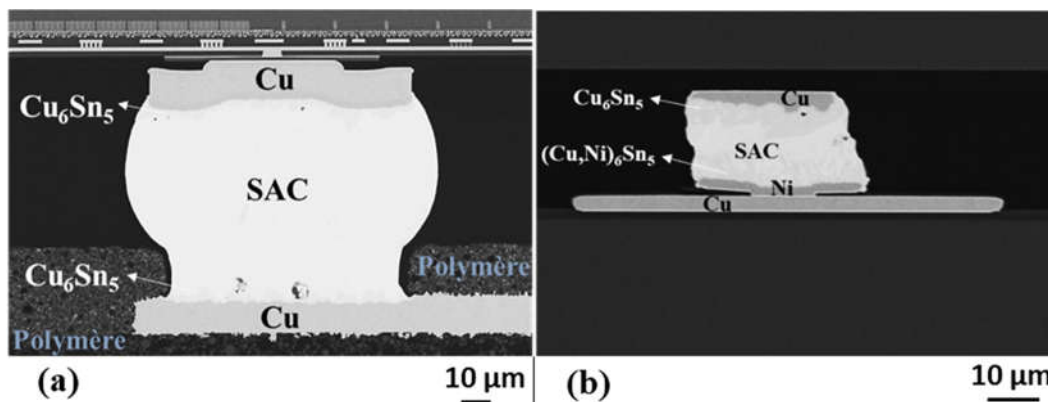


Figure 5.21: Images MEB en coupe transversale de brasures d'interconnexions (a) C4 standard et (b) microC4.

5.3.3.a Action du gallium liquide sur les IMC Cu_6Sn_5

La composition chimique des IMC dépend généralement de la nature de l'alliage de brasure et des contacts du substrat. Pour les brasures SAC formées sur des substrats avec contacts classiques en Cu (cas des interconnexions C4 standards (Fig. 5.21(a))), deux phases peuvent se former : le Cu_6Sn_5 (plus proche de la brasure) et le Cu_3Sn (plus proche du substrat) [11], [22], [106]. Dans le contexte d'un premier brasage, l'épaisseur de la couche d'IMC est généralement inférieure à 5 μm et est majoritairement formée de la phase Cu_6Sn_5 (la couche Cu_3Sn est généralement absente ou très mince, elle croît lors d'un recuit) [22], [106]. Des brasures SAC ont été exposées au Ga liquide pur à des conditions où on observe une diffusion complète du Ga à travers le volume de la brasure, et l'interaction entre le Ga et les IMC Cu_6Sn_5 a ensuite été évalué en fonction des différents degrés de sévérité de la fragilisation.

La Figure 5.22 montre une interface brasure/Cu de référence (Fig. 7.23(a)) et une interface brasure/Cu exposée au Ga liquide après 2 semaines à température ambiante (Fig. 7.23(b)). Les surfaces des coupes transversales ont été gravées chimiquement (pendant 10 secondes dans une solution de 94% CH_3OH –4% HNO_3 –2% HCl (% vol)) afin de légèrement dissoudre/graver la brasure pour révéler les composés intermétalliques (IMC) [165], [166]. La morphologie standard des IMC Cu_6Sn_5 (sous forme de coquille [106], [230]) est clairement définie sur la Figure 5.22(a). Les analyses EDS [231] ont permis de confirmer la présence de la phase Cu_6Sn_5 à l'interface de référence (Cu : 52,06at% et Sn : 47,94at% aux points a, b et c de la Fig. 5.22(a)) et la phase CuGa_2 à l'interface après exposition au Ga liquide (Cu : 34,1at% et Ga : 65,9at% aux points d et e de la Fig. 5.22(b)). De même que le volume de la brasure fragilisée présente une nouvelle structure multi-granulaire, une évolution microstructurale des IMC Cu_6Sn_5 est

aussi observée après la diffusion du Ga liquide (Fig. 5.22(b)). Pour les mêmes conditions d'exposition, il apparaît que le Ga liquide fragilise aussi bien le volume de la brasure que les IMC Cu_6Sn_5 (dégradations morphologiques), mais la formation de la nouvelle phase CuGa_2 suggère différents mécanismes de fragilisation. En effet, des études ont montré que la phase CuGa_2 était toujours produite lors de l'interaction entre le Cu (ou ses alliages) et le Ga (ou ses alliages) : par exemple dans les réactions $\text{Cu}_{\text{solide}} + \text{Ga}_{\text{liquide}}$, $\text{Cu}_{\text{solide}} + \text{Ga12\%Sn}_{\text{eutectique liquide}}$, $\text{Cu20\%Sn}_{\text{solution solide}} + \text{Ga24.5\%In}_{\text{eutectique liquide}}$ ou $\text{Cu20\%In}_{\text{solution solide}} + \text{Ga12\%Sn}_{\text{eutectique liquide}}$ [44], [73]; ce qui se confirme par la grande affinité entre le Ga et le Cu à former des phases IMC stables [39].

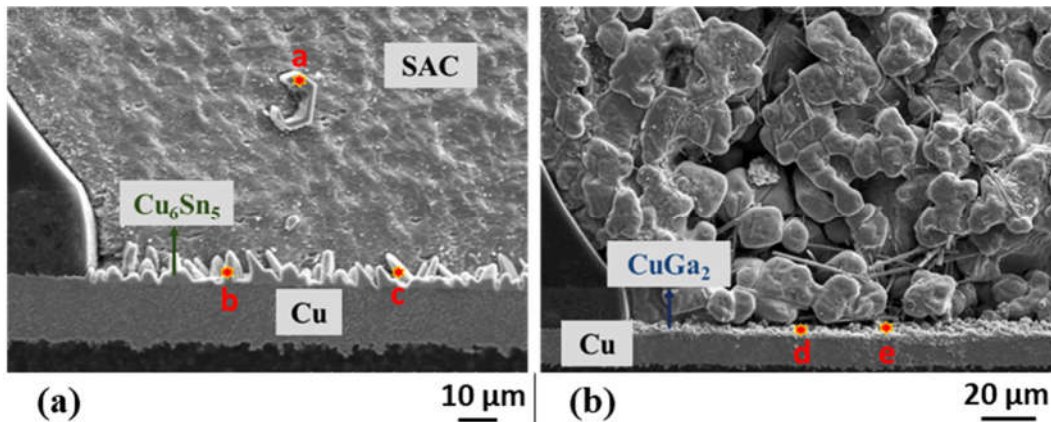


Figure 5.22: Images MEB en coupe transversale d'interfaces brasures/Cu (a) de référence et (b) après exposition au Ga liquide pur 2 semaines à température ambiante.

Afin de valider si la formation de phase CuGa_2 observée à la Figure 5.22(b) découle uniquement de la réaction entre le Ga liquide et les IMC Cu_6Sn_5 ou bien de ses réactions combinées avec les IMC Cu_6Sn_5 et la couche de contact en Cu, des analyses de la diffusion du Ga à l'interface brasure/Cu ont été effectuées à différents degrés de sévérité de la brasure. La Figure 5.23(a) montre une interface brasure/Cu de référence où apparaît une fine couche d'IMC Cu_6Sn_5 de $\sim 4 \mu\text{m}$ d'épaisseur. Les mesures d'épaisseurs de la couche de contact en Cu indiquent une réduction de l'épaisseur de la couche de contact de $e_1 = 18 \mu\text{m}$ (Cu libre extérieur à la brasure) à $e_2 = 16 \mu\text{m}$ (Cu non-réagi en dessous de la brasure) associée à la formation de l'IMC. Lorsque cette interface est exposée au Ga (70°C -45min Fig. 5.23(b)), on observe la formation du CuGa_2 d'épaisseur $\sim 7 \mu\text{m}$ et une diminution de l'épaisseur de la couche de contact de Cu non-réagi à $e_2 = 13 \mu\text{m}$, ce qui suggère bien que le Ga ait diffusé entièrement dans le Cu_6Sn_5 (très possiblement en raison de sa faible épaisseur) et a amorcé la fragilisation du contact en Cu. Cependant, pour une diffusion prolongée du Ga liquide, on remarque que l'épaisseur de la couche de contact du Cu non-réagi reste constante ($13 \mu\text{m}$), mais l'épaisseur de l'IMC CuGa_2 augmente progressivement à $\sim 9 \mu\text{m}$ (110°C -15min Fig. 5.23(c)) et $\sim 12 \mu\text{m}$ (110°C -45min Fig. 5.23(d)).

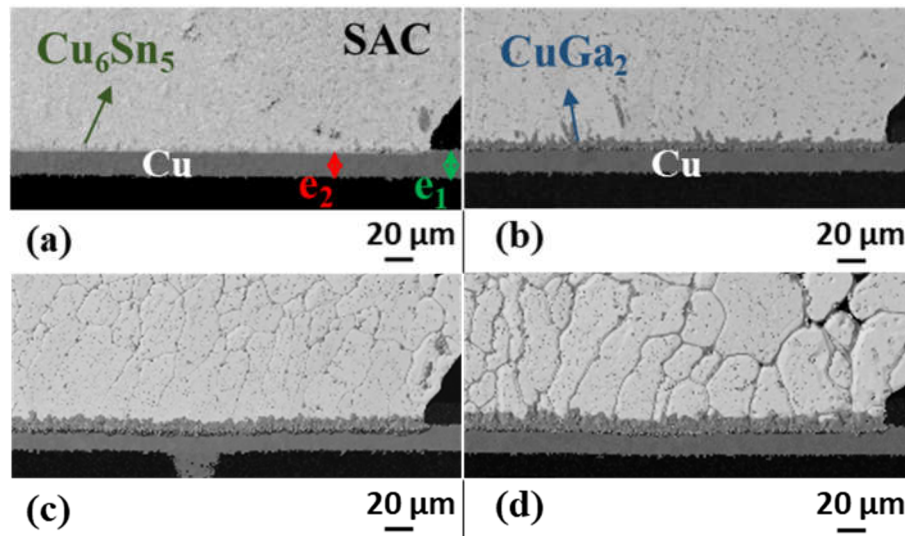


Figure 5.23: Images MEB en coupe transversale d'interfaces brasures/Cu (a) de référence et après exposition au Ga liquide pur à (b) 70°C-45min, (c) 110°C-15min et (d) 110°C-45min.

Ces résultats suggèrent que le CuGa_2 formé en début de fragilisation joue le rôle de barrière de diffusion et empêche une progression ultérieure du Ga dans la couche de Cu. En conséquence, l'exposition prolongée de la brasure au Ga liquide induira la croissance du CuGa_2 de par l'apport supplémentaire des atomes de Ga et des atomes de Cu dispersés dans le Ga liquide. La Figure 5.24(a) présente les cartographies EDS de l'interface brasure/Cu (pour une brasure exposée au Ga liquide à 110°C-45min) où la ligne d'arrêt du Ga liquide définit clairement une nouvelle interface entre le CuGa_2 et la couche de contact en Cu. Cette évolution microstructurale du Cu à l'interface $\text{Ga}_{\text{liquide}}/\text{Cu}_{\text{solide}}$ a déjà été mise en évidence par *Lin et al.* qui ont observé successivement : la pénétration intergranulaire du Ga liquide (i), la dissolution des atomes de Cu à l'extrémité de la fissure (ii), la nucléation (iii) et croissance (iv) de la phase $\theta\text{-CuGa}_2$ jusqu'à ce que toute la surface du Cu soit consommée (v) et finalement la croissance subséquente de la phase $\gamma_3\text{-Cu}_9\text{Ga}_4$ entre la phase la phase $\theta\text{-CuGa}_2$ et le Cu (vi) (Fig. 5.24(b) [74]).

Il reste important de souligner que bien que la phase CuGa_2 joue le rôle de barrière de diffusion contre la progression du Ga dans les contacts en Cu, son épaisseur (pour des fragilisations sévères de la brasure) peut être un facteur préjudiciable à la fiabilité du module, étant donné que la croissance des IMC au-delà de $\sim 5 \mu\text{m}$ d'épaisseur n'est généralement pas souhaitable du fait de leur caractère fragile [22], [106]. En effet, *Lin et al.* ont observé des fissurations systématiques qui survenaient dans la phase CuGa_2 , démontrant son caractère particulièrement fragile, et donc une incompatibilité pour un procédé d'assemblage [74]. De plus, pour certains modules de puces à interconnexions à pas fins où l'épaisseur originale de la couche de Cu est plus faible ($\sim 4\text{-}5 \mu\text{m}$ [22], [106]), la croissance la phase CuGa_2 serait malvenue à cause du risque de transformer toute l'épaisseur de la couche de contact en IMC.

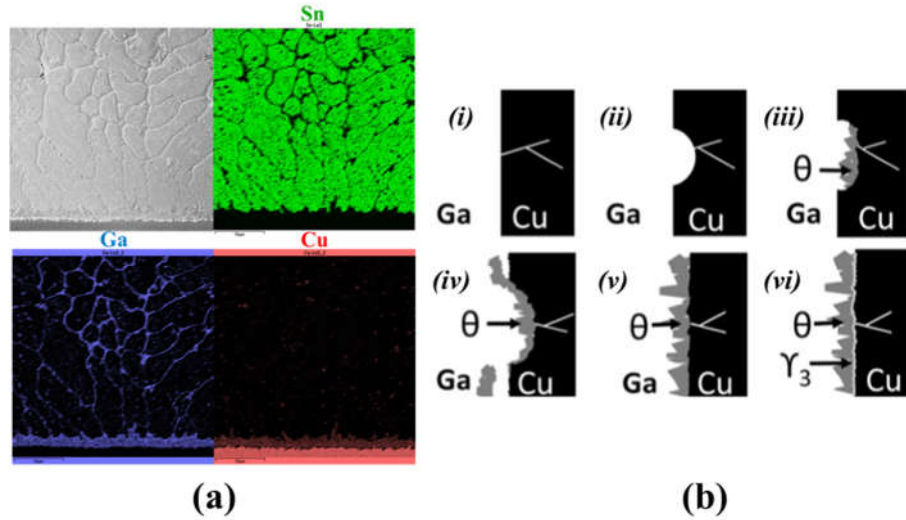


Figure 5.24: (a) Image MEB en coupe transversale et cartographies aux rayons X d'une d'interface brasures/Cu après exposition de la brasure au Ga liquide pur à 110°C-45min, et (b) évolution de la microstructure de la surface d'une plaque de Cu exposée au Ga liquide [74].

5.3.3.b Action du gallium liquide sur les IMC $(\text{Cu,Ni})_6\text{Sn}_5$

Les nouvelles générations de substrats utilisent de plus en plus une finition en Ni-Au : ENIG (*Electroless Nickel Immersion Gold*) sur la surface du Cu, pour corriger la composition chimique des IMC – c'est le cas de la majorité des substrats des puces à interconnexions à pas fins [22], [106]. Contrairement au Cu, le Ni est connu pour être moins sensible à la FML au Ga liquide [64], mais des analyses demeurent encore nécessaires pour évaluer l'action du Ga liquide sur les IMC $(\text{Cu,Ni})_6\text{Sn}_5$ et le contact Au/Ni/Cu.

La Figure 5.25 montre des images en coupe transversale d'un microC4 exposé au Ga liquide à 100°C-15min. Bien que le Ga liquide ait été appliqué sur toute la surface de la brasure, les analyses EDS confirment une présence du Ga beaucoup plus prononcée dans la partie inférieure de la brasure fragilisée. Cette particularité peut être attribuée à la formation et croissance d'une nouvelle phase intermétallique entre le Ga et IMC $(\text{Cu,Ni})_6\text{Sn}_5$. Bien que le degré de précision de nos analyses n'ait pas permis de confirmer la composition exacte de cette phase, un balayage linéaire EDS à l'interface brasure/Ni/Cu (Fig. 5.25), permet de constater que le Ni n'a pas diffusé sur toute l'épaisseur de l'IMC et donc cette phase est majoritairement composée de Ga et Cu (très probablement le CuGa_2). De même que précédemment, on remarque aussi que la progression du Ga est stoppée à l'interface avec le Ni. Toutefois, l'épaisseur de la couche de contact Cu/Ni non-réagi est restée constante (2 μm) après la fragilisation, ce qui permet de conclure que dans ce cas-ci, c'est la couche de finition en Ni en elle-même qui a joué le rôle de barrière de diffusion du Ga.

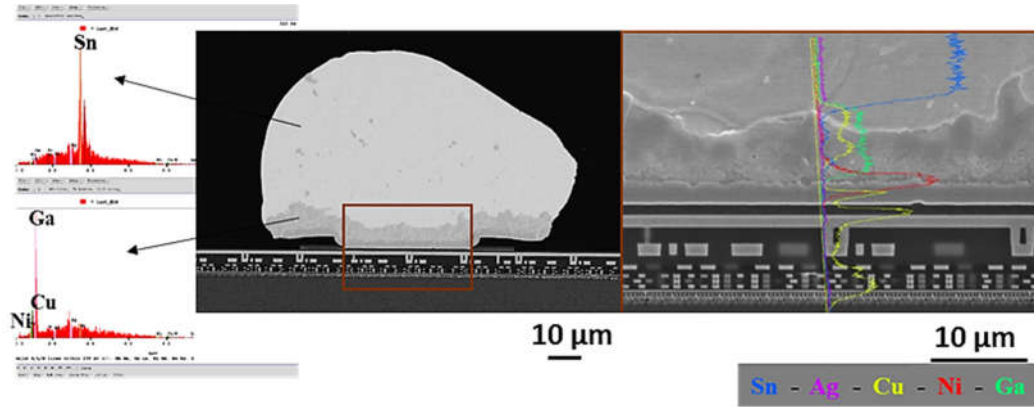


Figure 5.25: Image MEB en coupe transversale de microC4 exposée au Ga liquide pur à 100°C-15min.

Une exposition prolongée des contacts Au/Ni/Cu au Ga liquide a été réalisée (150°C-1000h), afin de simuler des conditions extrêmes qui permettront d'évaluer les limites du Ni dans l'immobilisation du Ga liquide. La Figure 5.26 montre les surfaces des contacts avant (Figs. 5.26(a) et 5.26(b)), pendant (Fig. 5.26(c)) et après l'exposition au Ga liquide (Figs. 5.26(d) et 5.26(e)). Les analyses EDS confirment une présence majoritaire du Ga sur la surface des contacts exposées, accompagnée d'une dégradation mineure de la morphologie de la surface (probablement lié à la dissolution de la fine couche d'or). Un balayage linéaire EDS à l'interface Ga_{liquide}/Ni/Cu (Fig. 5.27) confirme que la diffusion du Ga liquide n'a pas dépassé les premières couches atomiques de la couche de Ni, et ce pour une exposition prolongée de 1000h à 150°C.

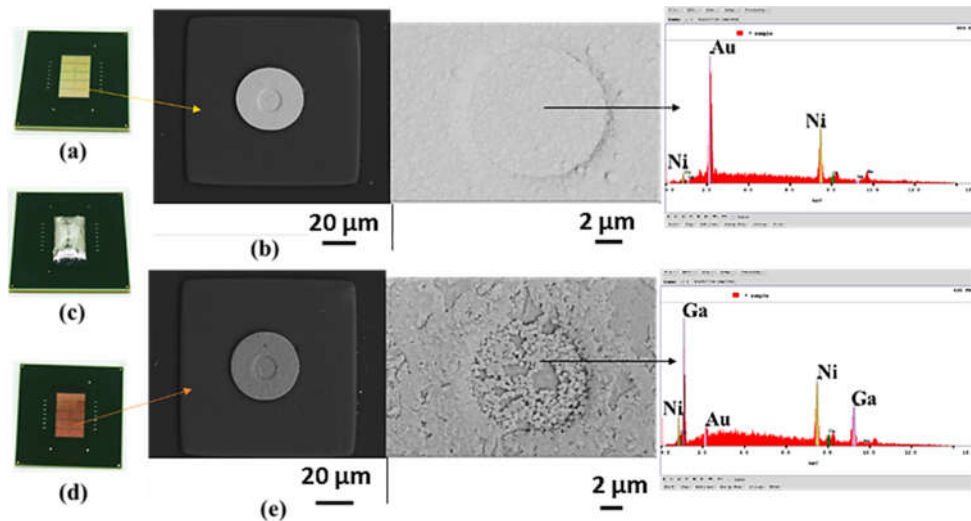


Figure 5.26: Images de contacts Au/Ni/Cu (a) & (b) de référence, (c) pendant et (d) & (e) après exposition prolongée au Ga liquide pur à 150°C-1000h.

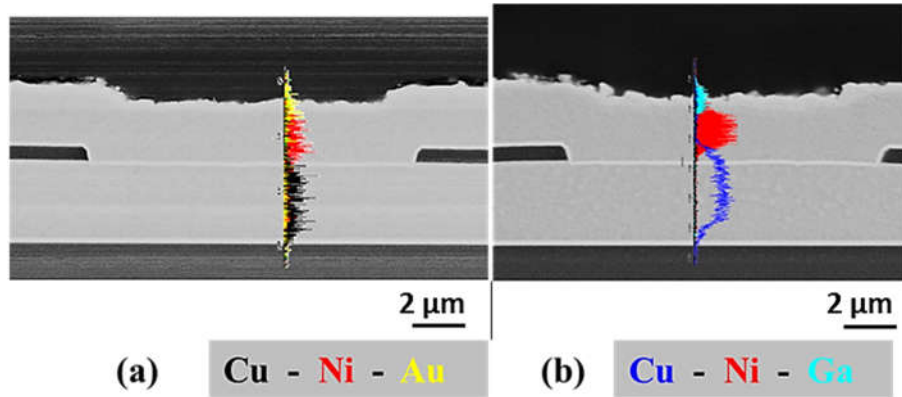
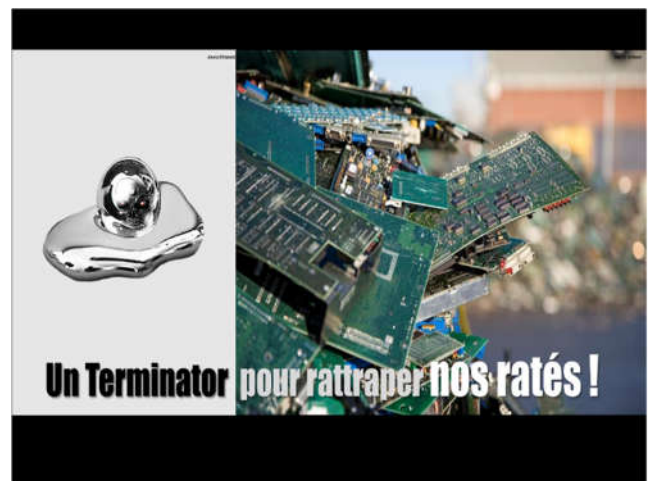


Figure 5.27: Image MEB en coupe transversale d'un contact Au/Ni/Cu (a) de référence et (b) exposé au Ga liquide pur à 150°C-1000h.

5.4 Conclusion

L'étude de la fragilisation par gallium (Ga) liquide d'une matrice de brasures d'interconnexions de puces *Flip-Chip* a été rapportée dans ce chapitre. Le conditionnement du Ga liquide sous la forme de gouttelettes dispersées dans une solution a permis d'améliorer l'action capillaire du Ga liquide dans le gap de la puce *Flip-Chip* et de mouiller la totalité des surfaces des brasures. Bien que les dispositifs microfluidiques aient permis de créer avec succès des émulsions à base de Ga liquide, leur utilisation a démontré une certaine limite pour l'obtention d'émulsions stables (risque de coalescence) à fines gouttelettes de Ga de façon répétable. La méthode de sonication a quant à elle démontré son efficacité pour la génération de stables gouttelettes micrométriques de Ga liquide; elle permet d'obtenir des gouttelettes de Ga liquide polydispersées mais de diamètres suffisamment petits (100 nm à 5 μm) pour pénétrer les petits gaps de puces à interconnexions à pas fins (~20-30 μm). L'optimisation de la méthode d'exposition de la matrice de brasures a permis d'évaluer différents moyens (mécaniques et chimiques) pouvant permettre de maximiser l'adhérence des gouttelettes de Ga liquide sur la surface des brasures. Il en résulte que la suppression de la phase continue (une fois l'émulsion infiltrée dans le gap) accompagné de la désoxydation des gouttelettes de Ga liquide (par le HCl) permet d'atteindre des hauts de degré de fragilisation des brasures correspondant à une réduction de plus de 65% de la résistance à la rupture de la puce. De plus, cette méthode d'exposition optimisée permet le nettoyage complet de l'excédent de la quantité de Ga liquide qui n'a pas participé à la fragilisation des brasures, et donc minimise les résidus de Ga sur la surface du substrat. L'impact du Ga (présent dans les brasures résiduelles) sur la fiabilité du module final a été évalué et pour les deux types de contacts du substrat étudiés dans ce travail (Cu et Au/Ni/Cu), il a été observé que la diffusion du Ga liquide est toujours stoppée par la phase CuGa_2 pour l'interface brasure/Cu et par la couche de Ni pour l'interface brasure/Ni/Cu. Cependant, du fait de la nature très fragile de la phase CuGa_2 qui se forme entre le Ga liquide et le Cu, le risque minimal pour la fiabilité du module final sera garanti si le substrat possède des contacts Cu avec finition ENIG.

CHAPITRE 6 – Conclusion générale



The science of today is the technology of tomorrow.
– Edward Teller

Le projet de recherche tel que décrit dans cette thèse s'intéresse à une problématique liée à l'efficacité des procédés traditionnels de reprise de puces *Flip-Chip*. En effet, la réduction continue des tailles des brasures d'interconnexions (forte présence de composés intermétalliques (IMC)) associée à l'utilisation de substrats organiques sensibles à la température, introduisent la nécessité de développer des procédés alternatifs opérants à faible température et compatibles aux besoins des dispositifs microélectroniques futurs. Pour ce faire, ce projet de recherche a eu pour principal objectif d'étudier un mode de défaillance mécanique des brasures d'interconnexions *Flip-Chip* en vue de faciliter le retrait de la puce à faible température. Il s'agissait plus précisément d'exploiter le phénomène de la fragilisation par métal liquide (FML) en provoquant une fragilisation localisée des brasures d'interconnexions Sn-Ag-Cu (SAC) par le gallium (Ga) liquide.

Ce chapitre présente une synthèse des résultats obtenus ainsi que les principales contributions des travaux menés lors de cette thèse. Des perspectives et propositions de travaux futurs seront également suggérées afin de compléter les connaissances qui aideront à mieux satisfaire les exigences industrielles.

6.1 Synthèse des résultats et contributions des travaux

Les résultats obtenus lors de cette thèse ont été de plusieurs ordres – tant sur le plan théorique que sur le plan expérimental :

- Le premier objectif de cette thèse était de valider l'hypothèse principale du projet de recherche, à savoir, que les alliages SAC sont bien sensibles à la fragilisation au Ga liquide – connu pour fragiliser à la fois le Sn, l'Ag et le Cu individuellement. Des essais mécaniques et des analyses microstructurales ont permis de relever d'importantes dégradations des brasures SAC exposées au Ga liquide (réduction de leur résistance mécanique et modifications importantes de leur microstructure interne), et principalement induites par la diffusion à la fois intergranulaire et transgranulaire du Ga liquide dans la brasure. L'évolution de la microstructure des brasures à différents degrés de fragilisation a permis d'établir un nouveau modèle de FML : le modèle d'Évolution de la Recristallisation Induite par Diffusion (*Diffusion Induce Recrystallization Evolution : DIRE*). Ce modèle rend compte du caractère cyclique de la fragilisation de l'alliage SAC au fur et à mesure de la progression du Ga liquide dans son volume : recristallisation, fissuration et désintégration jusqu'à dissolution complète de la brasure; les paramètres comme la température, le temps d'exposition et la quantité de Ga liquide pouvant influencer le degré de sévérité de la fragilisation.
- Le deuxième objectif de cette thèse était de quantitativement évaluer la fragilisation (la diffusion du Ga dans ce cas précis) des brasures SAC en fonction du temps et de la température d'exposition. Les résultats obtenus ont permis d'établir l'équation de diffusion du Ga liquide dans l'alliage SAC – obéissant à la relation d'Arrhenius, les énergies d'activation obtenues étant en accord avec les mécanismes de fragilisation observés. De plus, il a été observé que le Ga semble créer une nouvelle phase intermétallique Ag_2Ga_3 avec les atomes d'Ag présents dans l'eutectique SAC. Toutefois, cette phase ne semble pas jouer un rôle significatif ni dans les mécanismes de fragilisation ni dans la diffusivité du Ga liquide.

- Finalement, le dernier objectif était d'utiliser les compréhensions théoriques établies afin d'appliquer la fragilisation par Ga liquide à une matrice de brasures d'interconnexions *Flip-Chip*. Le conditionnement du Ga liquide sous la forme de micro gouttelettes dispersées dans un liquide (émulsions) a démontré son efficacité pour maximiser l'action capillaire du Ga liquide dans la gap d'une puce *Flip-Chip* (pour qu'il puisse rentrer en contact avec la totalité des brasures simultanément), avoir un meilleur contrôle de la quantité de Ga utilisée, mais aussi minimiser les résidus du Ga liquide sur le substrat après l'exposition. Suite à l'optimisation de la qualité (stabilité et granulométrie) des émulsions créées, la sonication est la méthode préférentielle (comparée à la microfluidique) qui a permis de générer des gouttelettes de Ga liquide de tailles suffisamment petites ($< 10\ \mu\text{m}$) pour la hauteur des gaps d'interconnexions à pas fins. Le développement d'une méthodologie d'exposition de la matrice de brasures a permis de pouvoir garantir l'adhérence du Ga liquide sur la surface des brasures afin d'initier la fragilisation homogènement sur la totalité des brasures; notamment grâce à l'utilisation d'un solvant (IPA) comme phase continue (évaporation après infiltration dans le gap), cumulée à une action chimique supplémentaire (infiltration du HCl dilué) pour supprimer la couche d'oxyde des gouttelettes de Ga. Cette méthode optimisée a permis d'effectuer avec succès le retrait d'une puce *Flip-Chip* suite à la fragilisation de la quasi-totalité de ses brasures (quelques minutes $< 100^\circ\text{C}$).

En résumé, les contributions novatrices apportées par cette thèse ont été bénéfiques autant pour la compréhension des mécanismes de fragilisation de métaux solides, que pour l'établissement d'une preuve de principe démontrant le potentiel d'une utilisation bénéfique de la FML dans le domaine de l'encapsulation microélectronique. En effet, en plus du fait que ce projet soit la première étude menée sur la fragilisation d'alliages de brasures à base d'étain, il fait partie des rares travaux de la FML qui ont étudié (quantitativement et qualitativement) les mécanismes de transports atomiques lors de la fragilisation du métal solide (MS). Les données empiriques relevées dans la littérature rendent le plus souvent compte de cas de FML où la fragilisation est induite par création et propagation de fissures dans le MS, ce travail met en avant un cas de FML où la diffusion atomique joue un rôle principal dans l'origine de la fragilisation, ce qui contribuera à une meilleure connaissance de la diversité et complexité de ce phénomène. Cette thèse a également permis de compléter les rares données quantitatives qui existent de la FML, par l'établissement de l'équation de diffusion du Ga liquide dans la brasure SAC305. La dépendance exponentielle de la diffusion de Ga liquide à la température – et donc de la dégradation des brasures qui en résulte – permettra non seulement de faire une prédiction plus fidèle de la durée réelle de l'étape de retrait de la puce, mais aussi suggère qu'un processus de reprise de puce basé sur la FML peut être établi dans des conditions (temps et température) favorables pour un procédé industriel. Finalement, les travaux réalisés dans cette thèse ont non seulement permis d'avoir une meilleure compréhension des propriétés particulières du Ga liquide, mais aussi de les exploiter afin de développer pour la première fois – avec succès – une méthode de retrait de puce *Flip-Chip* grâce à l'utilisation d'émulsions à base de Ga liquide pour la fragilisation de ses brasures d'interconnexions.

6.2 Perspectives et proposition de futurs travaux

L'originalité de ce projet réside dans l'approche et la méthode utilisée – pour effectuer le retrait d'une puce défectueuse – qui sont totalement novatrices dans le domaine de l'encapsulation microélectronique. Concernant les compréhensions fondamentales du phénomène FML, de possibles analyses supplémentaires utilisant des techniques de caractérisation plus pointues (ex. par microscopie électronique à transmission (TEM) [65], [66], [232] ou micro-tomographie par rayons X [233]–[237]) peuvent permettre d'effectuer des analyses in situ et à échelle atomique des mécanismes de fragilisation, et ainsi valider le modèle établi. De plus, il sera aussi intéressant de pouvoir évaluer avec précision l'effet du Ga liquide sur les IMC Ag_3Sn présents dans les brasures SAC originelles, ce qui ne pourra s'effectuer correctement qu'en isolant ces IMC d'une brasure SAC avant de les exposer au Ga liquide.

Bien que la méthode développée ait permis de réaliser avec succès le retrait d'une puce *Flip-Chip* à faible température (100–150°C), certaines optimisations demeurent nécessaires afin d'adresser tous les prérequis nécessaires au succès du remplacement subséquent de la nouvelle puce, notamment d'obtenir des hauteurs de brasures résiduelles homogènes et d'assurer leur mouillabilité par les brasures de la nouvelle puce. Pour ce faire, une optimisation envisageable serait d'utiliser un "solvant visqueux" qui s'évapore à faible température sans laisser de gros résidus d'évaporation, et qui est suffisamment visqueux pour minimiser le temps de sédimentation des gouttelettes de Ga, afin de mieux homogénéiser la répartition des gouttelettes autour de chaque brasure, et donc garantir le même degré de sévérité de fragilisation pour chaque brasure (c'est à dire garantir des séparations homogènes pour toutes les brasures et donc des hauteurs de brasures résiduelles homogènes). De plus, bien que certaines études de la littérature estiment que l'ajout d'une faible quantité de Ga dans la brasure (~0.5wt%) permettrait de renforcer leur résistance mécanique [109], la quantité de Ga présente dans les brasures résiduelles ainsi que l'effet de la présence du Ga liquide dans la nouvelle brasure sur la fiabilité de la nouvelle puce devraient être évalués. Bien que cette méthode de retrait ait été développée pour des puces à interconnexions à pas fins, il serait facilement envisageable d'élargir le champ d'application de ce procédé de reprise pour différents puces à interconnexions standards mais particulièrement sensibles à la température. En effet, de même que les tendances actuelles qui s'alignent sur l'utilisation de nouveaux alliages de brasures pour l'assemblage de composants thermosensibles (ex. dans les domaines de l'optique ou de la photonique [238], [239]), l'utilisation d'un tel procédé de reprise faible température peut être bénéfique pour le retrait d'une puce thermosensible défectueuse ou celui de ses composants adjacents.

Finalement, la méthode développée dans cette thèse aura permis de valider la faisabilité de l'utilisation de la fragilisation de brasures d'interconnexions comme base d'un procédé de reprise de puces microélectroniques à faible température, compatible avec les besoins des produits microélectroniques futurs. Bien que certaines étapes soient encore à démontrer (notamment la réussite du remplacement de la nouvelle puce, et la fiabilité du module final), la mise sur pied d'un tel procédé alternatif permettrait de supporter les procédés thermiques actuels pour une réduction plus significative des coûts de production de modules microélectroniques, mais aussi une réduction de leur empreinte écologique.

ANNEXE A : Utilisation de la microfluidique pour la génération de gouttelettes de Ga liquide

La microfluidique est la science qui étudie les écoulements de fluides dans des canaux de dimensions micrométriques (10 à 100 μm) [183], [240]. Au cours des dernières années, la microfluidique est rapidement devenue un domaine de recherche multidisciplinaire (ingénierie, physique, chimie, biologie, médecine) grâce à la capacité qu'elle offre de pouvoir manipuler et contrôler de très petites quantités de fluides. La microfluidique étant une science "sur puce", son utilisation repose sur la fabrication de plateformes ou dispositifs miniatures. La technologie la plus répandue pour la fabrication des dispositifs microfluidiques est appelée la "lithographie souple" en référence au moulage de répliques dans des matériaux mous (ou élastomères) – utilisés grâce aux nombreux avantages qu'ils offrent : bonne capacité à se déformer, bonne résolution de définition des microcanaux, faible température requise pour sceller les microcanaux, capacité de formation d'un joint étanche avec d'autres matériaux (silicium (Si) ou verre) pour la conception de dispositifs hybrides ... [241].

Les dispositifs microfluidiques utilisés pour la création d'émulsions à base de Ga liquide ont été entièrement conçus et fabriqués dans ce travail par la technique standard de lithographie souple (les choix des matériaux et du processus de fabrication ont été ajustés en fonction des ressources et appareils disponibles en laboratoire). La photolithographie est premièrement utilisée pour générer des motifs en photorésine qui seront ensuite répliqués par moulage dans du PDMS (kit *Sylgard 184* de *Dow Corning*) enfin, les microcanaux étanches sont formés en scellant hermétiquement le PDMS sur des plaques de verres [242]–[245]. Le processus de fabrication complet des dispositifs microfluidiques est résumé dans la Fig. A.1 et présenté en détail en Annexe B.

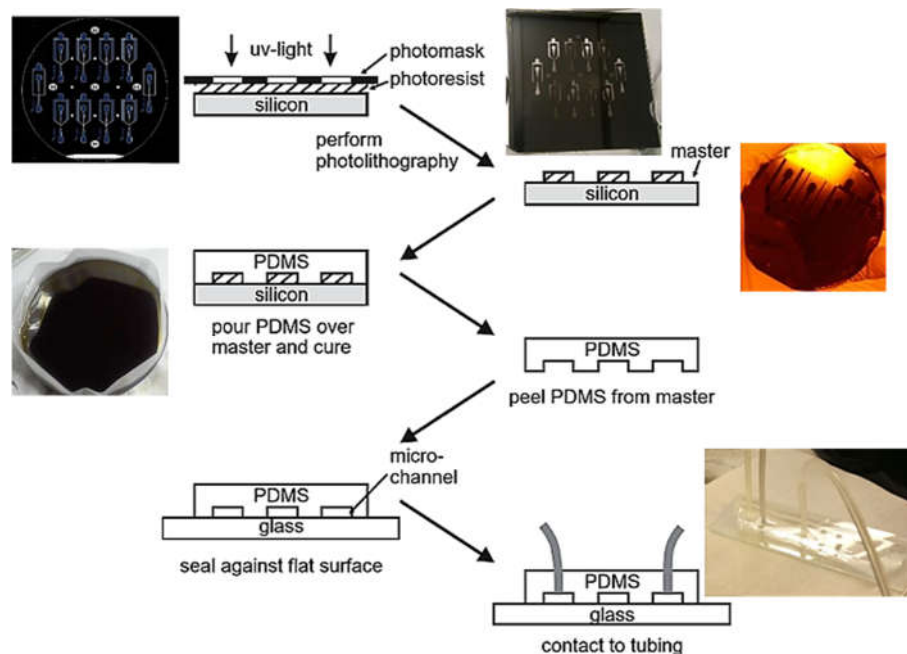


Figure A.1: Schéma typique de fabrication des dispositifs microfluidiques [246] et images des différentes étapes réalisées dans ce travail.

L'élastomère en silicone le plus populaire et le plus utilisé est le polydiméthylsiloxane (PDMS), ses attributs comme sa transparence ou son prix abordable le rendent particulièrement attrayant pour la fabrication de microcanaux en microfluidique [241], [246], [247]. L'intégrité des dispositifs microfluidiques repose sur l'étanchéité des microcanaux, et est donc directement liée à la qualité de la jointure formée lors de la création des microcanaux. Un certain nombre de facteurs peuvent influencer la qualité de la jointure, entre autre la propreté des surfaces en contact, le ratio base élastomère : agent de réticulation, les temps et température de cuisson du PDMS, la géométrie des dispositifs et aussi la technique de collage utilisée pour former la jointure [248], [249]. La technique de collage adéquate est choisie selon la nature de la jointure (PDMS-verre, PDMS-Si, PDMS-PDMS ...) et l'application visée. Par exemple, la technique utilisant une fine couche adhésive de PDMS liquide ou du PDMS partiellement durcit, a démontré son efficacité pour la formation de jointures PDMS-PDMS robustes [248], [249]. Cependant, les faibles hauteurs de gaps utilisées dans ce travail et le degré de complexité de cette technique n'ont pas permis d'avoir des résultats concluants, car le PDMS non durcit s'engouffrait rapidement dans les micro-tranchées et bouchait les microcanaux.

La technique utilisant un traitement plasma a ensuite été testée pour différents paramètres de plasma (puissance et temps). Grâce à sa simplicité, le traitement au plasma a démontré son efficacité en permettant un collage effectif des deux surfaces en contact (PDMS et verre) en quelques secondes et sans besoin d'une pression mécanique supplémentaire. Suite à l'exposition au plasma d'oxygène, l'oxydation des surfaces des faces avant du PDMS et du verre permet de créer les liaisons covalentes Si-O-Si qui sont responsables de la jointure étanche et irréversible entre le PDMS et le verre [250], [251]. Il a été montré que cette jointure peut résister à d'assez hautes pressions (200-300 kPa) avant de céder [248], [249]. L'étanchéité des microcanaux formés dans ce projet de recherche a été testé pour valider l'efficacité du collage et la fiabilité des dispositifs fabriqués; tous les tests de pelage ont induit des ruptures cohésives dans le volume du PDMS (et aucune rupture à l'interface PDMS-verre). Il est aussi important de mentionner qu'en plus de garantir un nettoyage en profondeur [252], le plasma d'oxygène a aussi la fonction de rendre la surface intérieure des canaux hydrophile (présence de groupes silanol Si-OH sur les parois des microcanaux), assurant ainsi la mouillabilité des microcanaux par la phase continue aqueuse [246], [250], [251].

Les dispositifs microfluidiques se subdivisent en deux principaux axes selon l'application visée: les dispositifs microfluidiques à écoulement continu (dispositifs monophasiques) et les dispositifs microfluidiques de gouttes (dispositifs multiphasique) – utilisés pour la création d'émulsion [240], [246]. Les motifs ou géométries de dispositifs microfluidiques de gouttes les plus fréquemment utilisées dans la littérature sont : la géométrie à écoulements croisés (*cross flow*), la géométrie à focalisation d'écoulements (*flow-focusing*) et la géométrie à écoulements parallèles (*co-flow*) [200], [246], [253], [254]. Ces géométries sont nommées en fonction des configurations du point de rencontre entre la phase dispersée et la phase continue : jonction en X, Y ou T croisement au travers d'un orifice ou introduction de la phase dispersée dans la phase continue [253]. Notre choix de motif de dispositif microfluidique s'est porté sur la géométrie à focalisation d'écoulements – qui a déjà eu du succès pour la génération de gouttelettes microscopiques de métaux liquides (ML) [198], [199].

La phase continue (*solder flux* ou eau) et la phase dispersée (Ga liquide) sont remplies dans des seringues et injectées dans les deux entrées du dispositif via des tubes plastiques en polychlorure de vinyle (PVC). Les tubes de la phase dispersée ont été pré-remplis par la phase continue pour servir de couche de glissement au Ga liquide [180] et éviter que le Ga ne colle sur les parois des microcanaux lors de son écoulement [52]. Deux pompes à seringues (*Harvard Apparatus PHD 2000* et *SIMTech S-FluidPump SPM 100*) permettent d'injecter et de maintenir des débits constants pour les deux phases. La phase dispersée s'écoule dans le microcanal central, et la phase continue est divisée en deux écoulements qui sont focalisés vers le microcanal central et "pincent" la phase dispersée, qui se fragmente en gouttelettes à travers l'orifice de focalisation. Ces gouttelettes sont enfin transportées en aval de l'écoulement par la phase continue, et l'émulsion ainsi formée est collectée à la sortie du dispositif. Grâce à une plaque chauffante, les dispositifs sont maintenus à une température de 30°C pour éviter que le Ga ne se solidifie dans les microcanaux. Une caméra haute vitesse reliée à un microscope optique (*Zeiss Infinity 2*) permet de visualiser les écoulements des liquides, et l'analyse de la qualité des émulsions a été faite à l'aide d'un microscope optique (*Nikon Eclipse ME600L*) et d'un MEB (*Zeiss LEO 1540 XB*). La distribution de taille ainsi que le diamètre moyen des gouttelettes ont été mesurés à partir d'un logiciel de traitement d'images (*ImageJ*). Une image du montage expérimental est donnée par la Fig. A.2.

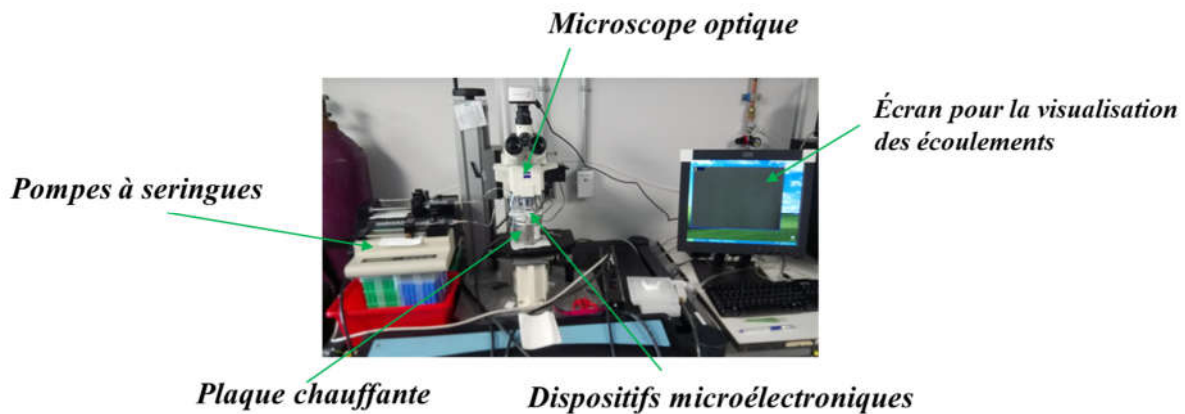


Figure A.2: Montage expérimental utilisé pour la création d'émulsions par la microfluidique.

De façon générale, la génération de gouttelettes par les dispositifs microfluidiques peut se faire par des méthodes passives (aucune action externe requise) ou des méthodes actives (apport d'énergie supplémentaire : forces électrique, magnétique, centrifuge, etc.) pour provoquer les instabilités interfaciales qui favorisent la formation de gouttelettes [253], [254]. Dans notre étude, on s'intéressera uniquement aux méthodes passives où la génération de gouttelettes est due aux seuls faits de la configuration des microcanaux (géométrie et dimensions) et des propriétés intrinsèques des liquides. En effet, sans l'application d'une force externe, un liquide qui s'écoule (à une vitesse V (m/s)) dans un microcanal (de section S (m²) et longueur caractéristique L (m)) subira cinq forces internes : une force inertielle $f_i \sim \rho SV^2$, une force visqueuse $f_v \sim \mu SV/L$, une force capillaire $f_\gamma \sim \gamma S/L$ et la force de gravité $f_g \sim \rho g LS$; où ρ (kg/m³), μ (Pa.s) et γ (N/m) sont respectivement la densité, la viscosité dynamique et la tension de surface du liquide, et g (9,8 m/s²) la gravité [253], [254]. Pour les systèmes diphasiques, la compétition entre ces forces imposera le régime d'écoulement et le mode de rupture de la phase dispersée (tube, jet, gouttes ...) [253]. En microfluidique, cette compétition entre forces est évaluée par

des nombres adimensionnels – utilisés pour déterminer les forces dominantes lors de l'écoulement du liquide. Le nombre de Reynolds ($Re = f_i/f_v$) représente le rapport entre les forces inertielles et les forces visqueuses. Les écoulements microfluidiques sont généralement laminaires (ou à faible Re) dû aux faibles vitesses des liquides et dimensions des microcanaux [246], [253]. Le nombre de Bond ($Bo = f_g/f_\gamma$) quant à lui définit le rapport entre les forces gravitationnelles et les forces capillaires. À l'échelle micrométrique, les nombres de Reynolds et Bond sont généralement très inférieurs à 1 (les effets de l'inertie et de la gravité peuvent être négligeables) [253], [254]. Le comportement à l'écoulement d'un liquide dans un dispositif microfluidique dépendra donc fortement des contributions des forces visqueuses et capillaires – évalué par le nombre capillaire ($Ca = f_v/f_\gamma$) qui est donc le plus important des nombres adimensionnels. Le nombre de Webber ($We = f_i/f_\gamma$) peut aussi être utilisé pour évaluer le rapport entre les forces inertielles et les forces capillaires dans un système d'écoulements à très hautes vitesses [253].

Les propriétés physiques des liquides utilisées (phase continue et phase dispersée), leurs débits volumiques (fonction de la vitesse d'écoulement), ainsi que la géométrie et les dimensions des microcanaux sont donc les principaux paramètres qui influenceront la génération de gouttelette pour la création d'émulsions grâce à un dispositif microfluidique. Une variation de l'un de ces trois paramètres (choix de la phase continue, débits volumiques des phases et dimensions des microcanaux) pourra donc permettre d'optimiser la qualité des émulsions créées (stabilité et granulométrie).

ANNEXE B : Étapes de fabrication des dispositifs microfluidiques

L'annexe B présente les étapes détaillées de fabrication des dispositifs microfluidiques utilisées dans cette thèse.

- Étape 1 Design du masque de photolithographie

Après avoir conçu les motifs des microcanaux (formes, longueurs, largeurs ...) en optimisant le nombre et les configurations ou géométries de dispositifs sur un seul masque, un fichier *CAD* (*computer aided design*) est produit via un logiciel de conception assisté par ordinateur (CAO) (Logiciel *LayoutEditor*).

- Étape 2 Fabrication du masque de photolithographie

Le fichier CAD est utilisé pour fabriquer un masque de photolithographie en verre. Une fine couche de chrome sera déposée sur toute la surface du verre excepté sur les motifs des microcanaux (masque à champs clair).

- Étape 3 Création des motifs en photorésine

Les photorésines négatives (*SU-8* ou *KMPR*) sont étalées sur un wafer de Si. Ces résines sont très visqueuses et permettent le dépôt de motifs de réplifications assez épais pour les canaux microfluidiques. Après l'étalement, le masque de photolithographie est utilisé pour durcir les parties de photorésine en forme de motifs grâce à une exposition à la lumière UV et les parties de résines non exposées sont enlevées par un solvant de développement (*SU-8 developer*).

- Étape 4 Réplication des motifs en photorésine dans le PDMS

Les motifs de photorésines sur le wafer sont recouverts par un mélange liquide de PDMS; l'épaisseur de ces motifs fixera la hauteur des microcanaux dans le PDMS. Le PDMS utilisé est le kit *Sylgard 184* de la compagnie *Dow Corning*, constitué d'une base élastomère et d'un agent durcisseur qui sont mélangés au moment de l'utilisation (au ratio standard 10 :1). Le PDMS coulé est ensuite dégazé pour enlever tous les bulles d'air afin d'éviter les imperfections ou irrégularités dans les canaux, et cuit (standard 60°C-80°C pendant 30min à 1h) pour induire son durcissement par réticulation de chaînes de polymères. Le démoulage du PDMS durci produit une réplique inverse des motifs de photorésines en forme de micro-tranchées.

- Étape 5 Création des microcanaux dans le PDMS

La face arrière du PDMS démoulé est déposée sur une surface propre, et les dispositifs sont découpés individuellement et poinçonnés pour créer les entrées et sorties des liquides. La face avant du PDMS (comportant des micro-tranchées) et des lamelles de verre sont rincées à l'alcool isopropylique (IPA) et séchées à l'azote. Ces mêmes faces sont exposées à un plasma d'oxygène et collées l'une contre l'autre (une face des micro-tranchées de PDMS sur une face de lamelle de verre) pour former les microcanaux fermés, ce qui provoque un collage irréversible créant ainsi les microcanaux fermés. Un dernier léger recuit basse température est appliqué sur les dispositifs pour consolider le collage du PDMS sur le verre. Des tubes plastiques pourront donc être fixés aux deux entrées (phase continue et phase dispersée) et à la sortie (émulsion) du dispositif pour garantir l'écoulement des liquides.

Les procédures et recettes de fabrication détaillées sont données dans le Tableau A.1 ci-dessous.

No	Sous-étapes/ Produits	Équipements	Détails	Notes/Défis
	Etape 1 - Design du masque de photolithographie			
1.1	Production du fichier CAD	Logiciel LayoutEditor	Respect des échelles : longueurs et largeurs vs. entrées et sorties des microcanaux.	Maximiser le nombre et les types de dispositifs sur un masque. Ajouter des marqueurs (+) pour les repères lors de la découpe des dispositifs.
	Etape 2 - Fabrication du masque de photolithographie			
2.1	Masque 4 inch square, 60 mil, Chrome-on-Sodalime, Right-Reading Chrome-DOWN, Polygons are CLEAR.	Compagnie externe : Photomask PORTAL	Masque en verre	Choix du masque (à champs foncé ou à champs clair) en fonction du type de photorésine (positive ou négative) à utiliser pour que la résine reste sur le substrat après le développement.
	Etape 3 - Création des motifs en photorésine			
3.1	Wafer Si 4po	/	Wafer neuf ou très propre	/
3.2	Photorésines négatives SU-8 2015 (~15 à 35µm) ou KMPR 1025 (~25 à 75µm)	/	Choix de la résine et de la recette en fonction de la hauteur visées des microcanaux.	/
3.3	Exemple de recette pour la création de motifs de photorésine SU-8 2015 d'épaisseur 20µm	Étaleuse Polos	Programme 11 : 500 rpm -5 sec + 2000 rpm-30 sec	Étalement de la photorésine sur le wafer de Si
3.4		Plaque chauffante	100°C – 5 min	Pré-cuisson de la photorésine
3.5		Aligneuse OAI 806	60 sec + filtre I-line	Exposition de la photorésine à la lumière UV (sous le masque de photolithographie)
3.6		Plaque chauffante	100°C – 5 min	Post-cuisson de la photorésine
3.7		Développeuse Polos	5 min dans le solvant SU-8 developer avec agitation continue	Développement de la photorésine pour enlever les parties non exposées (non durcies)
3.8		/	/	Rinçage final à l'IPA et séchage
	Etape 4 - Réplication des motifs en photorésine dans le PDMS			
4.1	PDMS Sylgard® 184 (Dow Corning)	/	Mélange base élastomère : agent durcisseur au ratio 10 :1 recommandé	Ratio base élastomère : agent durcisseur en fonction de la souplesse/dureté du PDMS.
4.2	Moulage, durcissement et démoulage du PDMS	Dôme à dégazer	~ 5 min	Dégazage (du mélange de PDMS coulé sur le wafer avec motifs de photorésines) jusqu'à obtention d'une couleur de PDMS toute transparente/translucide
4.3		Plaque chauffante	60°C – 1 h	Temps et température en fonction de la souplesse/dureté du PDMS souhaitée
4.4		/	/	Démoulage du PDMS durci
	Etape 5 - Création des dispositifs microfluidiques			
5.2	PDMS déposé sur une surface propre. Chaque dispositif découpé et poinçonné pour former les entrées et sorties des liquides.	Poinçon, cutter et tapis à découpe	/	(PDMS Coté lisse vers le bas, et cote canaux vers le haut). Éviter de toucher les faces à coller pour minimiser les particules.

5.3	Nettoyer les slides/lamelles de verre et le PDMS (coté canaux) à IPA + séchage azote	PDMS et slides de verre	/	Nettoyage pour optimiser le collage.
5.4	Traitement plasma sur slides de verres et PDMS (coté canaux vers le haut).	Plasmaline 415 (Tegal Corporation)	150 W – 300 mTorr – 30 sec	Attention au bon choix des paramètres du plasma pour optimiser l'adhésion.
5.5	Coller le PDMS sur le verre	/	/	Coller les faces traitées au plasma (dans les 5 minutes qui suit le traitement)
5.6	Recuit	Four	100°C – 5 min	Un recuit basse température non obligatoire, mais permet de consolider les liaisons
	Fin			

Tableau A.1: Procédures et recettes de fabrication de dispositifs microélectroniques.

RÉFÉRENCES

- [1] W. Arden, H. Ishiuchi, J.-T. Moon, M.-S. Liang, and P. Apte, “International Technology Roadmap for Semiconductors (ITRS),” Semiconductor Industry Association (SIA), 2005. Accessed: Feb. 16, 2020. [Online]. Available: <https://www.semiconductors.org/resources/2005-international-technology-roadmap-for-semiconductors-itsr/>.
- [2] R. R. Tummala, “Moore’s Law for Packaging to Replace Moore’s Law for ICS,” in *2019 Pan Pacific Microelectronics Symposium (Pan Pacific)*, Feb. 2019, pp. 1–6, doi: 10.23919/PanPacific.2019.8696409.
- [3] J. C. Suhling and P. Lall, “Electronic Packaging Applications,” in *Springer Handbook of Experimental Solid Mechanics*, W. N. Sharpe, Ed. Boston, MA: Springer US, 2008, pp. 1015–1044.
- [4] R. K. Ulrich and W. D. Brown, “Introduction and Overview of Microelectronic Packaging,” in *Advanced Electronic Packaging*, IEEE, 2006, pp. 1–27.
- [5] K. Sakuma, “Development of 3D Chip Integration Technology,” in *Nano-Semiconductors: Devices and Technology*, K. Iniewski, Ed. CRC press, 2011, pp. 173–222.
- [6] J. U. Knickerbocker *et al.*, “An advanced multichip module (MCM) for high-performance UNIX servers,” *IBM J. Res. Dev.*, vol. 46, no. 6, pp. 779–804, Nov. 2002, doi: 10.1147/rd.466.0779.
- [7] Z. Zhang and C. P. Wong, “Recent advances in flip-chip underfill: materials, process, and reliability,” *IEEE Trans. Adv. Packag.*, vol. 27, no. 3, pp. 515–524, Aug. 2004, doi: 10.1109/TADVP.2004.831870.
- [8] D. L. Olson, T. A. Siewert, S. Liu, and G. R. Edwards, Eds., “Introduction to Brazing and Soldering,” in *Welding, Brazing and Soldering*, ASM International, 1993, pp. 109–113.
- [9] T. R. Bieler and T. Lee, “Lead-free Solder,” in *Encyclopedia of Materials: Science and Technology*, K. H. J. Buschow, R. W. Cahn, M. C. Flemings, B. Ilschner, E. J. Kramer, S. Mahajan, and P. Veyssi re, Eds. Oxford: Elsevier, 2010, pp. 1–12.
- [10] D. Frear, “Packaging Materials,” in *Springer Handbook of Electronic and Photonic Materials*, S. Kasap and P. Capper, Eds. Cham: Springer International Publishing, 2017, pp. 1311–1328.
- [11] J. W. Evans, *A Guide to Lead-free Solders: Physical Metallurgy and Reliability*. London: Springer-Verlag, 2007.
- [12] T. R. Bieler, H. Jiang, L. P. Lehman, T. Kirkpatrick, E. J. Cotts, and B. Nandagopal, “Influence of Sn Grain Size and Orientation on the Thermomechanical Response and Reliability of Pb-free Solder Joints,” *IEEE Trans. Compon. Packag. Technol.*, vol. 31, no. 2, pp. 370–381, Jun. 2008, doi: 10.1109/TCAPT.2008.916835.
- [13] ISO, “ISO 9000:2015(fr), Systèmes de management de la qualité — Principes essentiels et vocabulaire,” International Organization for Standardization, Gen ve. Accessed: Mar. 23, 2020. [Online]. Available: <https://www.iso.org/obp/ui/#iso:std:iso:9000:ed-4:v2:fr>.
- [14] Z. Shi and P. Sandborn, “Optimization of Test/Diagnosis/Rework Location(s) and Characteristics in Electronic System Assembly,” *J. Electron. Test.*, vol. 22, no. 1, pp. 49–60, Feb. 2006, doi: 10.1007/s10836-006-6593-3.
- [15] M. Abadir, “Economics modeling of multichip modules testing strategies,” *IEEE Trans. Compon. Packag. Manuf. Technol. Part B*, vol. 21, no. 4, pp. 360–370, Nov. 1998, doi: 10.1109/96.730420.

- [16] M. Driels and J. S. Klegka, "Analysis of alternative rework strategies for printed wiring assembly manufacturing systems," *IEEE Trans. Compon. Hybrids Manuf. Technol.*, vol. 14, no. 3, pp. 637–644, Sep. 1991, doi: 10.1109/33.83956.
- [17] R. Langlois and C. Bergeron, "Chip Rework on Ceramic and Organic Modules," in *2016 IEEE 66th Electronic Components and Technology Conference (ECTC)*, May 2016, pp. 115–121, doi: 10.1109/ECTC.2016.57.
- [18] Minjae Lee *et al.*, "Study of interconnection process for fine pitch flip chip," in *2009 59th Electronic Components and Technology Conference*, May 2009, pp. 720–723, doi: 10.1109/ECTC.2009.5074092.
- [19] M. Kanso, D. Danovitch, E. Nguena, R. Langlois, and C. Bergeron, "Fine Pitch Interconnect Rework for Lead-Free Flip Chip Packages," in *2017 IEEE 67th Electronic Components and Technology Conference (ECTC)*, Orlando, FL, USA, May 2017, pp. 136–143, doi: 10.1109/ECTC.2017.89.
- [20] B. Salam, N. N. Ekere, and D. Rajkumar, "Study of the interface microstructure of Sn-Ag-Cu lead-free solders and the effect of solder volume on intermetallic layer formation," in *2001 Proceedings. 51st Electronic Components and Technology Conference (Cat. No.01CH37220)*, May 2001, pp. 471–477, doi: 10.1109/ECTC.2001.927769.
- [21] Y.-S. Park, J.-W. Shin, Y.-W. Choi, and K.-W. Paik, "A study on the intermetallic growth of fine-pitch Cu pillar/SnAg solder bump for 3D-TSV interconnection," in *2012 IEEE 62nd Electronic Components and Technology Conference*, May 2012, pp. 2053–2056, doi: 10.1109/ECTC.2012.6249123.
- [22] D. Lu and C. P. Wong, Eds., *Materials for Advanced Packaging*. Springer US, 2009.
- [23] L. Wang, "Ultrasonic chip removal method and apparatus," US5782403A, Jul. 21, 1998.
- [24] K. J. Puttlitz and K. A. Stalter, *Handbook of Lead-Free Solder Technology for Microelectronic Assemblies*. CRC Press, 2004.
- [25] H. Ma, W. Xie, and G. Subbarayan, "Effects of Multiple Reworks on the Accelerated Thermal Cycling and Shock Performance of Lead-Free BGA Assemblies," *IEEE Trans. Compon. Packag. Manuf. Technol.*, vol. 2, no. 11, pp. 1824–1831, Nov. 2012, doi: 10.1109/TCPMT.2012.2207722.
- [26] W. Rostoker, McCaughey, J. M., and Markus, H., *Embrittlement by liquid metals*. New York: Reinhold Publishing / Chapman & Hall, 1960.
- [27] N. Hosoda and T. Suga, "A Novel Approach to Disassembly of Joined Interface," in *2005 4th International Symposium on Environmentally Conscious Design and Inverse Manufacturing*, Dec. 2005, pp. 592–593, doi: 10.1109/ECODIM.2005.1619304.
- [28] A. A. Zinn, C. Packer, F. Chiu, and E. Montgomery, "Methods for rework of a solder," US8167189B2, May 01, 2012.
- [29] M. H. Kamdar, "Liquid Metal Embrittlement," in *Treatise on Materials Science & Technology*, vol. 25, C. L. Briant and S. K. Banerji, Eds. Elsevier, 1983, pp. 361–459.
- [30] K. A. Narh, V. P. Dwivedi, J. M. Grow, A. Stana, and W.-Y. Shih, "The effect of liquid gallium on the strengths of stainless steel and thermoplastics," *J. Mater. Sci.*, vol. 33, no. 2, pp. 329–337, Jan. 1998, doi: 10.1023/A:1004359410957.
- [31] M. Clavel and P. Bompard, *Endommagement et Rupture des Matériaux Tome I: généralités, matériaux métalliques*. Hermès Lavoisier, 2009, pp. 347, 224.
- [32] D. Gorse, S. Goryachev, and T. Auger, "Liquid metal embrittlement. From basic concepts to recent results related to structural materials for liquid metal spallation targets," in *JAERI-Conf--2003-001*, 2003, pp. 63–70, doi: 10.11484/JAERI-Conf-2003-001.

- [33] B. Joseph, F. Barbier, and M. Aucouturier, "Embrittlement of copper by liquid bismuth," *Scr. Mater.*, vol. 40, no. 8, Mar. 1999, Accessed: Dec. 11, 2019. [Online]. Available: <https://www.osti.gov/biblio/352442>.
- [34] S. P. Lynch, "Failures of Structures and Components by Metal-Induced Embrittlement," *J. Fail. Anal. Prev.*, vol. 8, no. 3, pp. 259–274, Jun. 2008, doi: 10.1007/s11668-008-9124-y.
- [35] S. D. Cramer and B. S. Covino, Eds., "Liquid Metal Induced Embrittlement," in *Corrosion: Fundamentals, Testing, and Protection*, ASM International, 2003, pp. 381–392.
- [36] P. J. L. Fernandes and D. R. H. Jones, "Specificity in liquid metal induced embrittlement," *Eng. Fail. Anal.*, vol. 3, no. 4, pp. 299–302, Dec. 1996, doi: 10.1016/S1350-6307(96)00022-2.
- [37] F. A. Shunk and W. R. Warke, "Specificity as an aspect of liquid metal embrittlement," *Scr. Metall.*, vol. 8, no. 5, pp. 519–526, May 1974, doi: 10.1016/0036-9748(74)90062-3.
- [38] M. H. Kamdar, "The occurrence of liquid-metal embrittlement," *Phys. Status Solidi A*, vol. 4, no. 1, pp. 225–233, 1971, doi: 10.1002/pssa.2210040123.
- [39] H. Okamoto, M. E. Schlesinger, and E. M. Mueller, Eds., "Binary Alloy Phase Diagrams," in *Alloy Phase Diagrams*, vol. 3, ASM International, 2016, pp. 89–89.
- [40] J. Carpio, J. A. Casado, J. A. Álvarez, and F. Gutiérrez-Solana, "Environmental factors in failure during structural steel hot-dip galvanizing," *Eng. Fail. Anal.*, vol. 16, no. 2, pp. 585–595, Mar. 2009, doi: 10.1016/j.engfailanal.2008.02.006.
- [41] W. R. Goggin, "Embrittlement by Liquid Metals," STANFORD RESEARCH INST MENLO PARK CA, 1964.
- [42] L. I. Mirkin, "Spreading of gallium on tin surfaces," *Sov. Mater. Sci. Transl Fiz.-Khimicheskaya Mekhanika Mater. Acad. Sci. Ukr. SSR*, vol. 2, no. 5, pp. 370–372, Sep. 1968, doi: 10.1007/BF00714861.
- [43] K. Yamamoto, K. Arakawa, and H. Koizumi, "Recovery of ductility observed in liquid gallium induced embrittlement of polycrystalline silver," in *ICF13*, 2013, p. 6.
- [44] A. I. Ancharov, T. F. Grigoryeva, A. P. Barinova, and V. V. Boldyrev, "Interaction between copper and gallium," *Russ. Metall. Met.*, vol. 2008, no. 6, pp. 475–479, Dec. 2008, doi: 10.1134/S0036029508060049.
- [45] J.-P. Baïlon and J.-M. Dorlot, *Des matériaux*, 3e édition. Presses inter Polytechnique, 2000.
- [46] D. R. Lide, *CRC Handbook of Chemistry and Physics: A Ready-reference Book of Chemical and Physical Data*. CRC Press, 1995.
- [47] P. Gordon and H. H. An, "The mechanisms of crack initiation and crack propagation in metal-induced embrittlement of metals," *Metall. Trans. A*, vol. 13, no. 3, pp. 457–472, Mar. 1982, doi: 10.1007/BF02643354.
- [48] Z. Ling, M. Wang, and L. Kong, "Liquid Metal Embrittlement of Galvanized Steels During Industrial Processing: A Review," in *Transactions on Intelligent Welding Manufacturing*, Singapore, 2018, pp. 25–42, doi: 10.1007/978-981-10-8330-3_2.
- [49] C.-C. Chang and J.-Y. Uan, "Ductile-to-brittle transition for the aluminum alloy contacting to liquid gallium metal," *J. Alloys Compd.*, vol. 464, no. 1, pp. 146–149, Sep. 2008, doi: 10.1016/j.jallcom.2007.09.115.
- [50] E. A. Brandes and G. B. Brook, Eds., "2 - Introductory tables," in *Smithells Metals Reference Book (Seventh Edition)*, Oxford: Butterworth-Heinemann, 1992, pp. 2-1-2–26.

- [51] E. A. Brandes and G. B. Brook, Eds., “14 - General physical properties,” in *Smithells Metals Reference Book (Seventh Edition)*, Oxford: Butterworth-Heinemann, 1992, pp. 14-1-14-43.
- [52] M. D. Dickey, “Emerging Applications of Liquid Metals Featuring Surface Oxides,” *ACS Appl. Mater. Interfaces*, vol. 6, no. 21, pp. 18369–18379, Nov. 2014, doi: 10.1021/am5043017.
- [53] M. D. Dickey, R. C. Chiechi, R. J. Larsen, E. A. Weiss, D. A. Weitz, and G. M. Whitesides, “Eutectic Gallium-Indium (EGaIn): A Liquid Metal Alloy for the Formation of Stable Structures in Microchannels at Room Temperature,” *Adv. Funct. Mater.*, vol. 18, no. 7, pp. 1097–1104, 2008, doi: 10.1002/adfm.200701216.
- [54] N. B. Morley, J. Burris, L. C. Cadwallader, and M. D. Nornberg, “GaInSn usage in the research laboratory,” *Rev. Sci. Instrum.*, vol. 79, no. 5, p. 056107, May 2008, doi: 10.1063/1.2930813.
- [55] V. Ya. Prokhorenko, V. V. Roshchupkin, M. A. Pokrasin, S. V. Prokhorenko, and V. V. Kotov, “Liquid Gallium: Potential Uses as a Heat-Transfer Agent,” *High Temp.*, vol. 38, no. 6, pp. 954–968, Nov. 2000, doi: 10.1023/A:1004157827093.
- [56] Y. Gao and J. Liu, “Gallium-based thermal interface material with high compliance and wettability,” *Appl. Phys. A*, vol. 107, no. 3, pp. 701–708, Jun. 2012, doi: 10.1007/s00339-012-6887-5.
- [57] Y.-G. Deng and J. Liu, “Corrosion development between liquid gallium and four typical metal substrates used in chip cooling device,” *Appl. Phys. A*, vol. 95, no. 3, pp. 907–915, Jun. 2009, doi: 10.1007/s00339-009-5098-1.
- [58] M. I. Ralphs *et al.*, “In Situ Alloying of Thermally Conductive Polymer Composites by Combining Liquid and Solid Metal Microadditives,” *ACS Appl. Mater. Interfaces*, vol. 10, no. 2, pp. 2083–2092, Jan. 2018, doi: 10.1021/acsami.7b15814.
- [59] Y. Gao, H. Li, and J. Liu, “Direct Writing of Flexible Electronics through Room Temperature Liquid Metal Ink,” *PLoS ONE*, vol. 7, no. 9, Sep. 2012, doi: 10.1371/journal.pone.0045485.
- [60] D. F. Baldwin, R. D. Deshmukh, and C. S. Hau, “Gallium alloy interconnects for flip-chip assembly applications,” in *1996 Proceedings 46th Electronic Components and Technology Conference*, May 1996, pp. 1143–1150, doi: 10.1109/ECTC.1996.550881.
- [61] S. Liu, K. Sweatman, S. McDonald, and K. Nogita, “Ga-Based Alloys in Microelectronic Interconnects: A Review,” *Mater. Basel Switz.*, vol. 11, no. 8, Aug. 2018, doi: 10.3390/ma11081384.
- [62] J. Sylvestre, A. Ndieguene, and P. Albert, “Liquid metal flip chip devices,” US9761542B1, Sep. 12, 2017.
- [63] E. J. Lee, M. G. Hur, J. M. Son, J. H. Park, and S. D. Yang, “Effect of Liquid Ga on Metal Surfaces: Characterization of Morphology and Chemical Composition of Metals Heated in Liquid Ga,” *J. Nanomater.*, vol. 2013, p. 619682, Jan. 2013, doi: 10.1155/2013/619682.
- [64] P. R. Luebbbers, W. F. Michaud, and O. K. Chopra, “Compatibility of ITER candidate structural materials with static gallium,” Argonne National Lab., IL (United States), ANL-93/31, Dec. 1993. doi: 10.2172/10148729.
- [65] R. C. Hugo and R. G. Hoagland, “In-Situ TEM Observation of Aluminum Embrittlement by Liquid Gallium,” *Scr. Mater.*, vol. 38, no. 3, pp. 523–529, Jan. 1998, doi: 10.1016/S1359-6462(97)00464-8.

- [66] R. C. Hugo and R. G. Hoagland, "Gallium penetration of aluminum: in-situ TEM observations at the penetration front," *Scr. Mater.*, vol. 41, no. 12, pp. 1341–1346, Nov. 1999, doi: 10.1016/S1359-6462(99)00293-6.
- [67] W. Ludwig and D. Bellet, "Penetration of liquid gallium into the grain boundaries of aluminium: a synchrotron radiation microtomographic investigation," *Mater. Sci. Eng. A*, vol. 281, no. 1, pp. 198–203, Apr. 2000, doi: 10.1016/S0921-5093(99)00733-9.
- [68] M. Tanaka and H. Fukunaga, "Consideration on the Fatigue Behaviour of Low Carbon Steel in Liquid Metal Environment," *J. Soc. Mater. Sci. Jpn.*, vol. 18, no. 191, pp. 714–720, 1969, doi: 10.2472/jsms.18.714.
- [69] D. G. Kolman and R. Chavarria, "Liquid-Metal Embrittlement of Type 316L Stainless Steel by Gallium as Measured by Elastic-Plastic Fracture Mechanics," *CORROSION*, vol. 60, no. 3, pp. 254–261, Mar. 2004, doi: 10.5006/1.3287729.
- [70] L. I. Mirkin, "X-ray diffraction study of recrystallization of tin under the action of liquid gallium," *Sov. Mater. Sci. Transl. Fiz.-Khimicheskaya Mekhanika Mater. Acad. Sci. Ukr. SSR*, vol. 1, no. 6, pp. 449–452, Nov. 1966, doi: 10.1007/BF00715221.
- [71] E. Glickman, M. Levenshtein, L. Budic, and N. Eliaz, "Interaction of liquid and solid gallium with thin silver films: Synchronized spreading and penetration," *Acta Mater.*, vol. 59, no. 3, pp. 914–926, Feb. 2011, doi: 10.1016/j.actamat.2010.10.004.
- [72] K. Sakai and H. Koizumi, "Time dependent embrittlement of poly crystalline Ag by liquid Ga," *Procedia Eng.*, vol. 10, pp. 643–648, Jan. 2011, doi: 10.1016/j.proeng.2011.04.107.
- [73] A. I. Ancharov, T. F. Grigoriyeva, S. V. Tsybulya, and V. V. Boldyrev, "Interaction of copper-based solid solutions with liquid gallium eutectics," *Russ. Metall. Met.*, vol. 2006, no. 2, pp. 143–146, Mar. 2006, doi: 10.1134/S0036029506020078.
- [74] S. Lin, C. Cho, and H. Chang, "Interfacial Reactions in Cu/Ga and Cu/Ga/Cu Couples," *J. Electron. Mater.*, vol. 43, no. 1, pp. 204–211, Jan. 2014, doi: 10.1007/s11664-013-2721-x.
- [75] A. R. C. Westwood, C. M. Preece, and M. H. Kamdar, "Adsorption-induced brittle fracture in liquid-metal environments," in *Engineering Fundamentals and Environmental Effects*, H. Liebowitz, Ed. Academic Press, 1971, pp. 589–644.
- [76] E. E. Glickman, "Grain Boundary Grooving Accelerated by Local Plasticity as a Possible Mechanism of Liquid Metal Embrittlement," *Interface Sci.*, vol. 11, no. 4, pp. 451–459, Oct. 2003, doi: 10.1023/A:1026100112248.
- [77] B. Joseph, F. Barbier, G. Dagoury, and M. Aucouturier, "Rapid penetration of liquid Bi along Cu grain boundaries," *Scr. Mater.*, vol. 39, no. 6, pp. 775–781, Aug. 1998, doi: 10.1016/S1359-6462(98)00230-9.
- [78] K.-F. Nilsson and A. Hojna, "Overview of Mechanisms & Models for Liquid Metal Embrittlement and Future Directions," EU Science Hub - European Commission, JRC TECHNICAL REPORTS, 2018. Accessed: Dec. 12, 2019. [Online]. Available: <https://ec.europa.eu/jrc/en/publication/overview-mechanisms-models-liquid-metal-embrittlement-and-future-directions>.
- [79] N. S. Stoloff and T. L. Johnston, "Crack propagation in a liquid metal environment," *Acta Metall.*, vol. 11, no. 4, pp. 251–256, Apr. 1963, doi: 10.1016/0001-6160(63)90180-9.
- [80] S. P. Lynch, "The Mechanism of Liquid-Metal Embrittlement-Crack Growth in Aluminum Single Crystals and Other Metals in Liquid-Metal Environments.," AERONAUTICAL RESEARCH LABS MELBOURNE (AUSTRALIA), ARL Mat. Rpt 102, 1977.

- [81] S. P. Lynch, “Environmentally assisted cracking: Overview of evidence for an adsorption-induced localised-slip process,” *Acta Metall.*, vol. 36, no. 10, pp. 2639–2661, Oct. 1988, doi: 10.1016/0001-6160(88)90113-7.
- [82] S. P. Lynch, “Metallographic contributions to understanding mechanisms of environmentally assisted cracking,” *Metallography*, vol. 23, no. 2, pp. 147–171, Sep. 1989, doi: 10.1016/0026-0800(89)90016-5.
- [83] S. P. Lynch, “Mechanisms and Kinetics of Environmentally Assisted Cracking: Current Status, Issues, and Suggestions for Further Work,” *Metall. Mater. Trans. A*, vol. 44, no. 3, pp. 1209–1229, Mar. 2013, doi: 10.1007/s11661-012-1359-2.
- [84] I. G. Dmukhovskaya and V. V. Popovich, “Effect of lead on the fracture of Armco iron,” *Sov. Mater. Sci. Transl Fiz.-Khimicheskaya Mekhanika Mater. Acad. Sci. Ukr. SSR*, vol. 15, no. 4, pp. 366–369, Jul. 1980, doi: 10.1007/BF00720459.
- [85] V. V. Popovich and I. G. Dmukhovskaya, “Rebinder effect in the fracture of Armco iron in liquid metals,” *Sov. Mater. Sci. Transl Fiz.-Khimicheskaya Mekhanika Mater. Acad. Sci. Ukr. SSR*, vol. 14, no. 4, pp. 365–370, Jul. 1978, doi: 10.1007/BF01154711.
- [86] M. A. Krishtal, “The Formation of Dislocations in Metals on Diffusion of Surface-Active Substances in Connection with the Effect of Adsorption Embrittlement,” in *Soviet Physics Doklady*, 1970, vol. 15, p. 614.
- [87] P. Gordon, “Metal-Induced embrittlement of metals—an evaluation of embrittler transport mechanisms,” *Metall. Trans. A*, vol. 9, no. 2, pp. 267–273, Feb. 1978, doi: 10.1007/BF02646710.
- [88] W. M. Robertson, “Propagation of a crack filled with liquid metal,” *Trans AIME*, vol. 236, no. 10, pp. 1478–82, 1966.
- [89] E. É. Glikman and Yu. V. Goryunov, “Mechanism of embrittlement by liquid metals and other manifestations of the Rebinder effect in metal systems,” *Sov. Mater. Sci. Transl Fiz.-Khimicheskaya Mekhanika Mater. Acad. Sci. Ukr. SSR*, vol. 14, no. 4, pp. 355–364, Jul. 1978, doi: 10.1007/BF01154710.
- [90] E. E. Glickman and M. Nathan, “On the kinetic mechanism of grain boundary wetting in metals,” *J. Appl. Phys.*, vol. 85, no. 6, pp. 3185–3191, Mar. 1999, doi: 10.1063/1.369659.
- [91] E. E. Glickman, “Dissolution Condensation Mechanism of Stress Corrosion Cracking in Liquid Metals: Driving Force and Crack Kinetics,” *Metall. Mater. Trans. A*, vol. 42, no. 2, pp. 250–266, Feb. 2011, doi: 10.1007/s11661-010-0429-6.
- [92] N. Marié, K. Wolski, and M. Biscondi, “Grain boundary penetration of nickel by liquid bismuth as a film of nanometric thickness,” *Scr. Mater.*, vol. 43, no. 10, pp. 943–949, Oct. 2000, doi: 10.1016/S1359-6462(00)00518-2.
- [93] M. Naderi, M. Peterlechner, E. Schafler, S. V. Divinski, and G. Wilde, “Kinetic, volumetric and structural effects induced by liquid Ga penetration into ultrafine grained Al,” *Acta Mater.*, vol. 99, pp. 196–205, Oct. 2015, doi: 10.1016/j.actamat.2015.07.061.
- [94] J. E. Norkett and V. M. Miller, “Liquid-Metal-Mediated Recrystallization of Zinc Under Ambient Conditions,” *JOM*, vol. 72, no. 2, pp. 860–867, Feb. 2020, doi: 10.1007/s11837-019-03954-2.
- [95] R. Tanaka, P.-K. Choi, H. Koizumi, and S. Hyodo, “Fast Penetration of Liquid Gallium in Polycrystalline Aluminum Films,” *Mater. Trans.*, vol. 42, no. 1, pp. 138–140, 2001, doi: 10.2320/matertrans.42.138.
- [96] K. Ina and H. Koizumi, “Penetration of liquid metals into solid metals and liquid metal embrittlement,” *Mater. Sci. Eng. A*, vol. 387–389, pp. 390–394, Dec. 2004, doi: 10.1016/j.msea.2004.05.042.

- [97] H. Ichinose, "A Simple Evaluation of Grain Boundary Diffusion in Liquid Metal Embrittlement," *Trans. Jpn. Inst. Met.*, vol. 7, no. 1, pp. 56–58, 1966, doi: 10.2320/matertrans1960.7.56.
- [98] T. C. Reiley, "Creep cavity observation using liquid metal embrittlement," *Scr. Metall.*, vol. 15, no. 5, pp. 497–500, May 1981, doi: 10.1016/0036-9748(81)90189-7.
- [99] P. J. Greenwood, T. C. Reiley, V. Raman, and J. K. Tien, "Cavitation in a Pb/low-Sn solder during low cycle fatigue," *Scr. Metall.*, vol. 22, no. 9, pp. 1465–1468, Jan. 1988, doi: 10.1016/S0036-9748(88)80021-8.
- [100] P. J. L. Fernandes, R. E. Clegg, and D. R. H. Jones, "Failure by liquid metal induced embrittlement," *Eng. Fail. Anal.*, vol. 1, no. 1, pp. 51–63, Mar. 1994, doi: 10.1016/1350-6307(94)90029-9.
- [101] J. Wang, "Underfill of flip chip on organic substrate: viscosity, surface tension, and contact angle," *Microelectron. Reliab.*, vol. 42, no. 2, pp. 293–299, Feb. 2002, doi: 10.1016/S0026-2714(01)00231-1.
- [102] H. P. Sze, I. J. Rasiah, and G. Chew, "Correlation of underfill viscosity and contact angle on surfaces in a flip chip package," in *Proceedings of 3rd Electronics Packaging Technology Conference (EPTC 2000) (Cat. No.00EX456)*, Dec. 2000, pp. 186–190, doi: 10.1109/EPTC.2000.906371.
- [103] K. E. Spells, "The determination of the viscosity of liquid gallium over an extended nrange of temperature," *Proc. Phys. Soc.*, vol. 48, no. 2, pp. 299–311, Mar. 1936, doi: 10.1088/0959-5309/48/2/308.
- [104] B. B. Alchagirov and A. G. Mozgovoi, "The Surface Tension of Molten Gallium at High Temperatures," *High Temp.*, vol. 43, no. 5, pp. 791–792, Sep. 2005, doi: 10.1007/s10740-005-0124-2.
- [105] D. Kim *et al.*, "Recovery of Nonwetting Characteristics by Surface Modification of Gallium-Based Liquid Metal Droplets Using Hydrochloric Acid Vapor," *ACS Appl. Mater. Interfaces*, vol. 5, no. 1, pp. 179–185, Jan. 2013, doi: 10.1021/am302357t.
- [106] M. Sona and K. N. Prabhu, "Review on microstructure evolution in Sn–Ag–Cu solders and its effect on mechanical integrity of solder joints," *J. Mater. Sci. Mater. Electron.*, vol. 24, no. 9, pp. 3149–3169, Sep. 2013, doi: 10.1007/s10854-013-1240-0.
- [107] Kang-I Chen and Kwang-Lung Lin, "Effects of gallium on wettability, microstructures and mechanical properties of the Sn–Zn–Ag–Ga and Sn–Zn–Ag–Al–Ga solder alloys," in *Proceedings of the 4th International Symposium on Electronic Materials and Packaging, 2002.*, Dec. 2002, pp. 49–54, doi: 10.1109/EMAP.2002.1188812.
- [108] K. I. Chen, S. C. Cheng, C. H. Cheng, S. Wu, Y.-L. Jiang, and T.-C. Cheng, "The Effects of Gallium Additions on Microstructures and Thermal and Mechanical Properties of Sn–9Zn Solder Alloys," *Adv. Mater. Sci. Eng.*, vol. 2014, p. 606814, Jan. 2014, doi: 10.1155/2014/606814.
- [109] D. Luo, S. Xue, and Z. Li, "Effects of Ga addition on microstructure and properties of Sn–0.5Ag–0.7Cu solder," *J. Mater. Sci. Mater. Electron.*, vol. 25, no. 8, pp. 3566–3571, Aug. 2014, doi: 10.1007/s10854-014-2057-1.
- [110] X. Jiachen, X. Songbai, L. Dongxue, W. He, and X. Peng, "Effect of Ga on the oxidizability and wettability of Sn–0.5 Ag–0.7 Cu–0.05 Pr solder," *Adv. Mater. Sci. Eng.*, vol. 2017, 2017, doi: 10.1155/2017/9750323.
- [111] Z. Yan and A.-P. Xian, "Corrosion of Ga-doped Sn–0.7Cu Solder in Simulated Marine Atmosphere," *Metall. Mater. Trans. A*, vol. 44, no. 3, pp. 1462–1474, Mar. 2013, doi: 10.1007/s11661-012-1480-2.

- [112] A. A. Zinn, C. Packer, F. Chiu, and E. Montgomery, "Methods for rework of a solder," US8167189B2, May 01, 2012.
- [113] E. Nguena, D. Danovitch, M. Kanso, and R. Langlois, "Ga Liquid Metal Embrittlement for Fine Pitch Interconnect Rework," in *2017 IEEE 67th Electronic Components and Technology Conference (ECTC)*, May 2017, pp. 1584–1591, doi: 10.1109/ECTC.2017.147.
- [114] D. Danovitch, Y. E. N. Dongmo, and R. Langlois, "Gallium liquid metal embrittlement for device rework," US10559549B2, Feb. 11, 2020.
- [115] T. R. Bieler, H. Jiang, L. P. Lehman, T. Kirkpatrick, E. J. Cotts, and B. Nandagopal, "Influence of Sn Grain Size and Orientation on the Thermomechanical Response and Reliability of Pb-free Solder Joints," *IEEE Trans. Compon. Packag. Technol.*, vol. 31, no. 2, pp. 370–381, Jun. 2008, doi: 10.1109/TCAPT.2008.916835.
- [116] G. E. Dieter, *Mechanical metallurgy*. New York, McGraw-Hill, 1961.
- [117] T. Sakai, A. Belyakov, R. Kaibyshev, H. Miura, and J. J. Jonas, "Dynamic and post-dynamic recrystallization under hot, cold and severe plastic deformation conditions," *Prog. Mater. Sci.*, vol. 60, pp. 130–207, Mar. 2014, doi: 10.1016/j.pmatsci.2013.09.002.
- [118] P. Jakupi *et al.*, "Characterization of commercially cold sprayed copper coatings and determination of the effects of impacting copper powder velocities," *J. Nucl. Mater.*, vol. 466, pp. 1–11, Nov. 2015, doi: 10.1016/j.jnucmat.2015.07.001.
- [119] M. A. Mohtadi-Bonab, M. Eskandari, and J. A. Szpunar, "Texture, local misorientation, grain boundary and recrystallization fraction in pipeline steels related to hydrogen induced cracking," *Mater. Sci. Eng. A*, vol. 620, pp. 97–106, Jan. 2015, doi: 10.1016/j.msea.2014.10.009.
- [120] W. Wang *et al.*, "Local intragranular misorientation accelerates corrosion in biodegradable Mg," *Acta Biomater.*, vol. 101, pp. 575–585, Jan. 2020, doi: 10.1016/j.actbio.2019.10.036.
- [121] H. Mirzadeh, J. M. Cabrera, A. Najafizadeh, and P. R. Calvillo, "EBSD study of a hot deformed austenitic stainless steel," *Mater. Sci. Eng. A*, vol. 538, pp. 236–245, Mar. 2012, doi: 10.1016/j.msea.2012.01.037.
- [122] J. Zhao, Y. Deng, J. Tan, and J. Zhang, "Effect of strain rate on the recrystallization mechanism during isothermal compression in 7050 aluminum alloy," *Mater. Sci. Eng. A*, vol. 734, pp. 120–128, Sep. 2018, doi: 10.1016/j.msea.2018.07.068.
- [123] J. Han, J. Sun, T. Wen, and F. Guo, "Analysis of continuous recrystallization (sub)grain rotation behavior in Pb-free solder bumps under a 0.1 $\mu\text{m/s}$ shear rate," *J. Mater. Sci. Mater. Electron.*, vol. 29, no. 13, pp. 10992–10999, Jul. 2018, doi: 10.1007/s10854-018-9181-2.
- [124] S. Mitsche, P. Poelt, and C. Sommitsch, "Recrystallization behaviour of the nickel-based alloy 80 A during hot forming," *J. Microsc.*, vol. 227, no. 3, pp. 267–274, 2007, doi: 10.1111/j.1365-2818.2007.01810.x.
- [125] Y. Zhang, S. Jiang, and L. Hu, "Investigation of Dynamic Recrystallization of NiTi Shape Memory Alloy Subjected to Local Canning Compression," *Metals*, vol. 7, no. 6, p. 208, Jun. 2017, doi: 10.3390/met7060208.
- [126] B.-R. Chen, A.-C. Yeh, and J.-W. Yeh, "Effect of one-step recrystallization on the grain boundary evolution of CoCrFeMnNi high entropy alloy and its subsystems," *Sci. Rep.*, vol. 6, no. 1, pp. 1–9, Feb. 2016, doi: 10.1038/srep22306.
- [127] Z. Jia, Z. Gao, J. Ji, D. Liu, T. Guo, and Y. Ding, "Study of the Dynamic Recrystallization Process of the Inconel625 Alloy at a High Strain Rate," *Materials*, vol. 12, no. 3, p. 510, Jan. 2019, doi: 10.3390/ma12030510.

- [128] C. K. Chung and Siew Fong Tai, “Evolution of Ag/sub 3/Sn during reflow soldering,” in *The Ninth Intersociety Conference on Thermal and Thermomechanical Phenomena In Electronic Systems (IEEE Cat. No.04CH37543)*, Jun. 2004, vol. 2, pp. 116-120 Vol.2, doi: 10.1109/ITHERM.2004.1318267.
- [129] T. Hurtony, A. Bonyár, and P. Gordon, “Electrochemical Impedance Spectroscopy as a Prospective Tool for the Characterization of the Intermetallic Microstructure of Lead Free Solder,” *Mater. Sci. Forum*, vol. 812, pp. 333–338, 2015, doi: 10.4028/www.scientific.net/MSF.812.333.
- [130] M. D. Dickey, “Emerging Applications of Liquid Metals Featuring Surface Oxides,” *ACS Appl. Mater. Interfaces*, vol. 6, no. 21, pp. 18369–18379, Nov. 2014, doi: 10.1021/am5043017.
- [131] K. Doudrick *et al.*, “Different Shades of Oxide: From Nanoscale Wetting Mechanisms to Contact Printing of Gallium-Based Liquid Metals,” *Langmuir*, vol. 30, no. 23, pp. 6867–6877, Jun. 2014, doi: 10.1021/la5012023.
- [132] H. Okamoto, M. E. Schlesinger, and E. M. Mueller, Eds., *Alloy Phase Diagrams*, vol. 3. ASM International, 2016.
- [133] L. I. Mirkin, “Solubility of gallium in tin in the solid state,” *Sov. Phys. J.*, vol. 9, no. 3, pp. 73–76, May 1966, doi: 10.1007/BF00818745.
- [134] A. V. Pertsov, “Quasi-Spontaneous Dispersion of Solids,” *Colloid J.*, vol. 67, no. 4, pp. 459–468, Jul. 2005, doi: 10.1007/s10595-005-0119-z.
- [135] F. J. Humphreys and M. Hatherly, *Recrystallization and Related Annealing Phenomena*. Elsevier, 2004.
- [136] L. I. Mirkin, “Spreading of gallium on tin surfaces,” *Sov. Mater. Sci. Transl Fiz.-Khimicheskaya Mekhanika Mater. Acad. Sci. Ukr. SSR*, vol. 2, no. 5, pp. 370–372, Sep. 1968, doi: 10.1007/BF00714861.
- [137] L. I. Mirkin, “Spontaneous recrystallization of tin-gallium solid solutions,” *Sov. Mater. Sci. Transl Fiz.-Khimicheskaya Mekhanika Mater. Acad. Sci. Ukr. SSR*, vol. 3, no. 1, pp. 8–10, Jan. 1968, doi: 10.1007/BF00716633.
- [138] S. D. Cramer and B. S. Covino, Eds., “Liquid Metal Induced Embrittlement,” in *Corrosion: Fundamentals, Testing, and Protection*, ASM International, 2003, pp. 381–392.
- [139] W. Rostoker, J. M. McCaughey, and H. Markus, *Embrittlement by Liquid Metals*. New York: Reinhold Publishing / Chapman & Hall, 1960.
- [140] H. Kang, L. Cho, C. Lee, and B. C. De Cooman, “Zn Penetration in Liquid Metal Embrittled TWIP Steel,” *Metall. Mater. Trans. A*, vol. 47, no. 6, pp. 2885–2905, Jun. 2016, doi: 10.1007/s11661-016-3475-x.
- [141] N. Hosoda and T. Suga, “A Novel Approach to Disassembly of Joined Interface,” in *2005 4th International Symposium on Environmentally Conscious Design and Inverse Manufacturing*, Dec. 2005, pp. 592–593, doi: 10.1109/ECODIM.2005.1619304.
- [142] D. Gupta, “Diffusion in Bulk Solids and Thin Films: Some Phenomenological Examples,” in *Diffusion Processes in Advanced Technological Materials*, D. Gupta, Ed. Berlin, Heidelberg: Springer, 2005, pp. 1–68.
- [143] L. Shen and Z. Chen, “Critical review of the impact of tortuosity on diffusion,” *Chem. Eng. Sci.*, vol. 62, no. 14, pp. 3748–3755, Jul. 2007, doi: 10.1016/j.ces.2007.03.041.
- [144] M. Matyka, A. Khalili, and Z. Koza, “Tortuosity-porosity relation in porous media flow,” *Phys. Rev. E*, vol. 78, no. 2, p. 026306, Aug. 2008, doi: 10.1103/PhysRevE.78.026306.

- [145] D.-W. Chung, M. Ebner, D. R. Ely, V. Wood, and R. E. Garcia, “Validity of the Bruggeman relation for porous electrodes,” *Model. Simul. Mater. Sci. Eng.*, vol. 21, no. 7, p. 074009, Oct. 2013, doi: 10.1088/0965-0393/21/7/074009.
- [146] E. Grisan, M. Foracchia, and A. Ruggeri, “A novel method for the automatic evaluation of retinal vessel tortuosity,” in *Proceedings of the 25th Annual International Conference of the IEEE Engineering in Medicine and Biology Society (IEEE Cat. No.03CH37439)*, Sep. 2003, vol. 1, pp. 866–869 Vol.1, doi: 10.1109/IEMBS.2003.1279902.
- [147] L. Ramos, J. Novo, J. Rouco, S. Romeo, M. D. Álvarez, and M. Ortega, “Retinal vascular tortuosity assessment: inter-intra expert analysis and correlation with computational measurements,” *BMC Med. Res. Methodol.*, vol. 18, no. 1, p. 144, Nov. 2018, doi: 10.1186/s12874-018-0598-3.
- [148] L. Pisani, “Simple Expression for the Tortuosity of Porous Media,” *Transp. Porous Media*, vol. 88, no. 2, pp. 193–203, Jun. 2011, doi: 10.1007/s11242-011-9734-9.
- [149] M. Ebner and V. Wood, “Tool for Tortuosity Estimation in Lithium Ion Battery Porous Electrodes,” *J. Electrochem. Soc.*, vol. 162, no. 2, pp. A3064–A3070, Jan. 2015, doi: 10.1149/2.0111502jes.
- [150] H. Mehrer, *Diffusion in Solids: Fundamentals, Methods, Materials, Diffusion-Controlled Processes*. Berlin Heidelberg: Springer-Verlag, 2007.
- [151] P. Shewmon, *Diffusion in Solids*. Springer, 2016.
- [152] J. Martínez, M. V. Anglada, N. P. Garcia, and D. Ayala, “Skeleton Computation of an Image Using a Geometric Approach,” 2010, doi: 10.2312/egsh.20101036.
- [153] A. Solís Montero and J. Lang, “Skeleton pruning by contour approximation and the integer medial axis transform,” *Comput. Graph.*, vol. 36, no. 5, pp. 477–487, Aug. 2012, doi: 10.1016/j.cag.2012.03.029.
- [154] H. Azegrouz, E. Trucco, B. Dhillon, T. MacGillivray, and I. J. MacCormick, “Thickness dependent tortuosity estimation for retinal blood vessels,” *Conf. Proc. Annu. Int. Conf. IEEE Eng. Med. Biol. Soc. IEEE Eng. Med. Biol. Soc. Annu. Conf.*, vol. 1, pp. 4675–4678, 2006, doi: 10.1109/IEMBS.2006.260558.
- [155] H. G. Karge and J. Weitkamp, Eds., *Adsorption and Diffusion*. Berlin Heidelberg: Springer-Verlag, 2008.
- [156] A. K. Roy and R. P. Chhabra, “Prediction of solute diffusion coefficients in liquid metals,” *Metall. Trans. A*, vol. 19, no. 2, pp. 273–279, Feb. 1988, doi: 10.1007/BF02652536.
- [157] S. Tsuji, “A Numerical Model Describing Multiphase Binary Diffusion in Liquid Metal/Solid Metal Couples,” *Metall. Mater. Trans. A*, vol. 45, no. 12, pp. 5371–5378, Nov. 2014, doi: 10.1007/s11661-014-2510-z.
- [158] T. Sano, M. Miyake, and Konoshi, Takao, “A Kinetic Study of the Dissolution of Solid Nickel, Copper and Silver in Liquid Bismuth,” *Trans. Jpn. Inst. Met.*, vol. 2, no. 1, pp. 33–36, 1961, doi: 10.2320/matertrans1960.2.33.
- [159] Brandes, E. A. and Brook, G. B., *Smithells Metals Reference Book*, 7th ed. Elsevier, 1992.
- [160] D. Gupta and P. S. Ho, “Diffusion processes in thin films,” *Thin Solid Films*, vol. 72, no. 3, pp. 399–418, Oct. 1980, doi: 10.1016/0040-6090(80)90524-6.
- [161] P. Heitjans and J. Kärger, Eds., *Diffusion in Condensed Matter: Methods, Materials, Models*, 2nd ed. Berlin Heidelberg: Springer-Verlag, 2005.
- [162] M. M. Yazdanpanah, S. A. Harfenist, and R. W. Cohn, “Gallium-driven assembly of gold nanowire networks,” *Appl. Phys. Lett.*, vol. 85, no. 9, pp. 1592–1594, Aug. 2004, doi: 10.1063/1.1787938.

- [163] C. K. Chung and Siew Fong Tai, "Evolution of Ag/sub 3/Sn during reflow soldering," in *The Ninth Intersociety Conference on Thermal and Thermomechanical Phenomena In Electronic Systems (IEEE Cat. No.04CH37543)*, Jun. 2004, vol. 2, pp. 116-120 Vol.2, doi: 10.1109/ITHERM.2004.1318267.
- [164] T. Hurtony, A. Bonyár, and P. Gordon, "Electrochemical Impedance Spectroscopy as a Prospective Tool for the Characterization of the Intermetallic Microstructure of Lead Free Solder," *Mater. Sci. Forum*, vol. 812, pp. 333-338, 2015, doi: 10.4028/www.scientific.net/MSF.812.333.
- [165] P. Sun, C. Andersson, X. Wei, Z. Cheng, D. Shangguan, and J. Liu, "Intermetallic compound formation in Sn-Co-Cu, Sn-Ag-Cu and eutectic Sn-Cu solder joints on electroless Ni(P) immersion Au surface finish after reflow soldering," *Mater. Sci. Eng. B*, vol. 135, no. 2, pp. 134-140, Nov. 2006, doi: 10.1016/j.mseb.2006.08.051.
- [166] B. Guo *et al.*, "Synchrotron radiation imaging study on the rapid IMC growth of Sn-xAg solders with Cu and Ni substrates during the heat preservation stage," *J. Mater. Sci. Mater. Electron.*, vol. 29, no. 1, pp. 589-601, Jan. 2018, doi: 10.1007/s10854-017-7951-x.
- [167] C. Herzig and S. Divinski, "Bulk and Grain Boundary Diffusion in Intermetallic Compounds," in *Diffusion Processes in Advanced Technological Materials*, D. Gupta, Ed. Berlin, Heidelberg: Springer, 2005, pp. 173-238.
- [168] S. J. Matthews and W. F. Savage, "Heat Affected Zone Infiltration by Dissimilar Liquid Weld Metal," *WELD J*, vol. 50, no. 4, p. 174, 1971.
- [169] R. Guo *et al.*, "One-Step Liquid Metal Transfer Printing: Toward Fabrication of Flexible Electronics on Wide Range of Substrates," *Adv. Mater. Technol.*, vol. 3, no. 12, p. 1800265, 2018, doi: 10.1002/admt.201800265.
- [170] R. K. Kramer, J. W. Boley, H. A. Stone, J. C. Weaver, and R. J. Wood, "Effect of Microtextured Surface Topography on the Wetting Behavior of Eutectic Gallium-Indium Alloys," *Langmuir*, vol. 30, no. 2, pp. 533-539, Jan. 2014, doi: 10.1021/la404356r.
- [171] K. Doudrick *et al.*, "Different Shades of Oxide: From Nanoscale Wetting Mechanisms to Contact Printing of Gallium-Based Liquid Metals," *Langmuir*, vol. 30, no. 23, pp. 6867-6877, Jun. 2014, doi: 10.1021/la5012023.
- [172] H. S. Lee *et al.*, "Composition distribution studies of Sn/Ag/Cu solder material using TOF-SIMS, XPS and EDX," in *Proceedings of the 20th IEEE International Symposium on the Physical and Failure Analysis of Integrated Circuits (IPFA)*, Jul. 2013, pp. 158-161, doi: 10.1109/IPFA.2013.6599145.
- [173] J. Jing, F. Gao, J. Johnson, F. Z. Liang, R. L. Williams, and J. Qu, "Brittle Versus Ductile Failure of a Lead-Free Single Solder Joint Specimen Under Intermediate Strain Rate," *IEEE Trans. Compon. Packag. Manuf. Technol.*, vol. 1, no. 9, pp. 1456-1464, Sep. 2011, doi: 10.1109/TCPMT.2011.2146259.
- [174] J.-W. Kim and S.-B. Jung, "Optimization of shear test for flip chip solder bump using 3-dimensional computer simulation," *Microelectron. Eng.*, vol. 82, no. 3, pp. 554-560, Dec. 2005, doi: 10.1016/j.mee.2005.07.055.
- [175] R. Darveaux, "Shear deformation of lead free solder joints," in *Proceedings Electronic Components and Technology, 2005. ECTC '05.*, May 2005, pp. 882-893 Vol. 1, doi: 10.1109/ECTC.2005.1441377.
- [176] H. Roberts *et al.*, "Analysis of BGA Solder Joint Reliability for Selected Solder Alloy and Surface Finish Configurations," 2009.
- [177] P.-G. De Gennes, F. Brochard-Wyart, and D. Quéré, *Gouttes, bulles, perles et ondes*. Belin, 2005.

- [178] G. J. Hayes, J.-H. So, A. Qusba, M. D. Dickey, and G. Lazzi, “Flexible Liquid Metal Alloy (EGaIn) Microstrip Patch Antenna,” *IEEE Trans. Antennas Propag.*, vol. 60, no. 5, pp. 2151–2156, May 2012, doi: 10.1109/TAP.2012.2189698.
- [179] A. Horibe *et al.*, “Vacuum underfill technology for advanced packaging,” in *2011 IEEE 61st Electronic Components and Technology Conference (ECTC)*, May 2011, pp. 1003–1008, doi: 10.1109/ECTC.2011.5898632.
- [180] M. R. Khan, C. Trlica, J.-H. So, M. Valeri, and M. D. Dickey, “Influence of Water on the Interfacial Behavior of Gallium Liquid Metal Alloys,” *ACS Appl. Mater. Interfaces*, vol. 6, no. 24, pp. 22467–22473, Dec. 2014, doi: 10.1021/am506496u.
- [181] K. Khoshmanesh *et al.*, “Liquid metal enabled microfluidics,” *Lab. Chip*, vol. 17, no. 6, pp. 974–993, Mar. 2017, doi: 10.1039/C7LC00046D.
- [182] O. Doumeix, *Les Émulsions*, Scéren CNDPCRD., vol. 1. Canopé - CRDP de Bordeaux, 2001.
- [183] F. Leal-Calderon, V. Schmitt, and J. Bibette, *Emulsion Science: Basic Principles*, 2nd ed. New York: Springer-Verlag, 2007.
- [184] T. F. Tadros, *Emulsions: Formation, Stability, Industrial Applications*. Berlin: De Gruyter, 2016.
- [185] N. Kazem, T. Hellebrekers, and C. Majidi, “Soft Multifunctional Composites and Emulsions with Liquid Metals,” *Adv. Mater.*, vol. 29, no. 27, p. 1605985, 2017, doi: 10.1002/adma.201605985.
- [186] V. B. Kumar, A. Gedanken, G. Kimmel, and Z. Porat, “Ultrasonic cavitation of molten gallium: Formation of micro- and nano-spheres,” *Ultrason. Sonochem.*, vol. 21, no. 3, pp. 1166–1173, May 2014, doi: 10.1016/j.ultsonch.2013.11.004.
- [187] W. Zhang *et al.*, “Liquid Metal/Metal Oxide Frameworks with Incorporated Ga₂O₃ for Photocatalysis,” *ACS Appl. Mater. Interfaces*, vol. 7, no. 3, pp. 1943–1948, Jan. 2015, doi: 10.1021/am5077364.
- [188] W. Zhang *et al.*, “Liquid Metal/Metal Oxide Frameworks,” *Adv. Funct. Mater.*, vol. 24, no. 24, pp. 3799–3807, 2014, doi: 10.1002/adfm.201304064.
- [189] A. Yamaguchi, Y. Mashima, and T. Iyoda, “Reversible Size Control of Liquid-Metal Nanoparticles under Ultrasonication,” *Angew. Chem. Int. Ed.*, vol. 54, no. 43, pp. 12809–12813, 2015, doi: 10.1002/anie.201506469.
- [190] Y. Lu *et al.*, “Transformable liquid-metal nanomedicine,” *Nat. Commun.*, vol. 6, no. 1, Art. no. 1, Dec. 2015, doi: 10.1038/ncomms10066.
- [191] J. N. Hohman *et al.*, “Directing Substrate Morphology via Self-Assembly: Ligand-Mediated Scission of Gallium–Indium Microspheres to the Nanoscale,” *Nano Lett.*, vol. 11, no. 12, pp. 5104–5110, Dec. 2011, doi: 10.1021/nl202728j.
- [192] M. D. Bartlett *et al.*, “High thermal conductivity in soft elastomers with elongated liquid metal inclusions,” *Proc. Natl. Acad. Sci.*, vol. 114, no. 9, pp. 2143–2148, Feb. 2017, doi: 10.1073/pnas.1616377114.
- [193] E. J. Markvicka, M. D. Bartlett, X. Huang, and C. Majidi, “An autonomously electrically self-healing liquid metal–elastomer composite for robust soft-matter robotics and electronics,” *Nat. Mater.*, vol. 17, no. 7, Art. no. 7, Jul. 2018, doi: 10.1038/s41563-018-0084-7.
- [194] R. Poliak and L. Rauch, “Non-activated soldering flux,” US3730782A, May 01, 1973.
- [195] F. Sarnacki and R. Steenstrup, “Glycerol soldering fluxes,” US3796610A, Mar. 12, 1974.

- [196] S. Ahadian, S. Moradian, M. Mohseni, M. Amani Tehran, and F. Sharif, "Determination of Surface Tension and Viscosity of Liquids by the Aid of the Capillary Rise Procedure Using Artificial Neural Network (ANN)," *Iran. J. Chem. Chem. Eng. IJCCE*, vol. 27, no. 1, pp. 7–15, Mar. 2008.
- [197] R. Nagarkar and J. Patel, "Polyvinyl alcohol: A comprehensive study," *Acta Sci. Pharm. Sci.*, vol. 3, no. 4, pp. 34–44, 2019.
- [198] T. Hutter, W.-A. C. Bauer, S. R. Elliott, and W. T. S. Huck, "Formation of Spherical and Non-Spherical Eutectic Gallium-Indium Liquid-Metal Microdroplets in Microfluidic Channels at Room Temperature," *Adv. Funct. Mater.*, vol. 22, no. 12, pp. 2624–2631, 2012, doi: 10.1002/adfm.201200324.
- [199] J. Thelen, M. D. Dickey, and T. Ward, "A study of the production and reversible stability of EGaIn liquid metal microspheres using flow focusing," *Lab. Chip*, vol. 12, no. 20, pp. 3961–3967, Sep. 2012, doi: 10.1039/C2LC40492C.
- [200] G. T. Vladislavljević *et al.*, "Industrial lab-on-a-chip: Design, applications and scale-up for drug discovery and delivery," *Adv. Drug Deliv. Rev.*, vol. 65, no. 11, pp. 1626–1663, Nov. 2013, doi: 10.1016/j.addr.2013.07.017.
- [201] C.-L. Azzopardi, F. Chollet, N. Tarchichi, and J.-F. Manceau, "Integration of electrodes with diphasic microfluidics for capacitance tuning," in *2017 Symposium on Design, Test, Integration and Packaging of MEMS/MOEMS (DTIP)*, May 2017, pp. 1–4, doi: 10.1109/DTIP.2017.7984466.
- [202] N. Tarchichi, F. Chollet, and J.-F. Manceau, "New regime of droplet generation in a T-shape microfluidic junction," *Microfluid. Nanofluidics*, vol. 14, no. 1, pp. 45–51, Jan. 2013, doi: 10.1007/s10404-012-1021-8.
- [203] T. Fu, Y. Wu, Y. Ma, and H. Z. Li, "Droplet formation and breakup dynamics in microfluidic flow-focusing devices: From dripping to jetting," *Chem. Eng. Sci.*, vol. 84, pp. 207–217, Dec. 2012, doi: 10.1016/j.ces.2012.08.039.
- [204] T. Cubaud and T. G. Mason, "Capillary threads and viscous droplets in square microchannels," *Phys. Fluids*, vol. 20, no. 5, p. 053302, May 2008, doi: 10.1063/1.2911716.
- [205] A.-L. Dessimoz, L. Cavin, A. Renken, and L. Kiwi-Minsker, "Liquid-liquid two-phase flow patterns and mass transfer characteristics in rectangular glass microreactors," *Chem. Eng. Sci.*, vol. 63, no. 16, pp. 4035–4044, Aug. 2008, doi: 10.1016/j.ces.2008.05.005.
- [206] J. K. Nunes, S. S. H. Tsai, J. Wan, and H. A. Stone, "Dripping and jetting in microfluidic multiphase flows applied to particle and fibre synthesis," *J. Phys. Appl. Phys.*, vol. 46, no. 11, p. 114002, Feb. 2013, doi: 10.1088/0022-3727/46/11/114002.
- [207] A. S. Utada, L.-Y. Chu, A. Fernandez-Nieves, D. R. Link, C. Holtze, and D. A. Weitz, "Dripping, Jetting, Drops, and Wetting: The Magic of Microfluidics," *MRS Bull.*, vol. 32, no. 9, pp. 702–708, Sep. 2007, doi: 10.1557/mrs2007.145.
- [208] Y. Zhao, G. Chen, and Q. Yuan, "Liquid-liquid two-phase flow patterns in a rectangular microchannel," *AIChE J.*, vol. 52, no. 12, pp. 4052–4060, 2006, doi: 10.1002/aic.11029.
- [209] P. Wu *et al.*, "Drag-induced breakup mechanism for droplet generation in dripping within flow focusing microfluidics," *Chin. J. Chem. Eng.*, vol. 23, no. 1, pp. 7–14, Jan. 2015, doi: 10.1016/j.cjche.2014.09.043.
- [210] W. Du, T. Fu, Q. Zhang, C. Zhu, Y. Ma, and H. Z. Li, "Breakup dynamics for droplet formation in a flow-focusing device: Rupture position of viscoelastic thread from matrix," *Chem. Eng. Sci.*, vol. 153, pp. 255–269, Oct. 2016, doi: 10.1016/j.ces.2016.07.038.

- [211] L. Bai, Y. Fu, S. Zhao, and Y. Cheng, “Droplet formation in a microfluidic T-junction involving highly viscous fluid systems,” *Chem. Eng. Sci.*, vol. 145, pp. 141–148, May 2016, doi: 10.1016/j.ces.2016.02.013.
- [212] Z. Nie *et al.*, “Emulsification in a microfluidic flow-focusing device: effect of the viscosities of the liquids,” *Microfluid. Nanofluidics*, vol. 5, no. 5, pp. 585–594, Nov. 2008, doi: 10.1007/s10404-008-0271-y.
- [213] S. L. Anna, N. Bontoux, and H. A. Stone, “Formation of dispersions using ‘flow focusing’ in microchannels,” *Appl. Phys. Lett.*, vol. 82, no. 3, pp. 364–366, Jan. 2003, doi: 10.1063/1.1537519.
- [214] A. Han, V. K. Punyamurtula, and Y. Qiao, “Infiltration of liquid metals in a nanoporous carbon,” *Philos. Mag. Lett.*, vol. 88, no. 1, pp. 67–73, Jan. 2008, doi: 10.1080/09500830701736320.
- [215] B. L. Cumby, G. J. Hayes, M. D. Dickey, R. S. Justice, C. E. Tabor, and J. C. Heikenfeld, “Reconfigurable liquid metal circuits by Laplace pressure shaping,” *Appl. Phys. Lett.*, vol. 101, no. 17, p. 174102, Oct. 2012, doi: 10.1063/1.4764020.
- [216] L. Tian, M. Gao, and L. Gui, “A Microfluidic Chip for Liquid Metal Droplet Generation and Sorting,” *Micromachines*, vol. 8, no. 2, Jan. 2017, doi: 10.3390/mi8020039.
- [217] D. R. Link, S. L. Anna, D. A. Weitz, and H. A. Stone, “Geometrically Mediated Breakup of Drops in Microfluidic Devices,” *Phys. Rev. Lett.*, vol. 92, no. 5, p. 054503, Feb. 2004, doi: 10.1103/PhysRevLett.92.054503.
- [218] J. M. Chabala, “Oxide-growth kinetics and fractal-like patterning across liquid gallium surfaces,” *Phys. Rev. B*, vol. 46, no. 18, pp. 11346–11357, Nov. 1992, doi: 10.1103/PhysRevB.46.11346.
- [219] C. Koo, B. E. LeBlanc, M. Kelley, H. E. Fitzgerald, G. H. Huff, and A. Han, “Manipulating Liquid Metal Droplets in Microfluidic Channels With Minimized Skin Residues Toward Tunable RF Applications,” *J. Microelectromechanical Syst.*, vol. 24, no. 4, pp. 1069–1076, Aug. 2015, doi: 10.1109/JMEMS.2014.2381555.
- [220] T. R. Lear, S.-H. Hyun, J. W. Boley, E. L. White, D. H. Thompson, and R. K. Kramer, “Liquid metal particle popping: Macroscale to nanoscale,” *Extreme Mech. Lett.*, vol. 13, pp. 126–134, May 2017, doi: 10.1016/j.eml.2017.02.009.
- [221] P. Deepu, C. Peng, and S. Moghaddam, “Dynamics of ultrasonic atomization of droplets,” *Exp. Therm. Fluid Sci.*, vol. 92, pp. 243–247, Apr. 2018, doi: 10.1016/j.expthermflusci.2017.11.021.
- [222] T. G. Mason, J. N. Wilking, K. Meleson, C. B. Chang, and S. M. Graves, “Nanoemulsions: formation, structure, and physical properties,” *J. Phys. Condens. Matter*, vol. 18, no. 41, pp. R635–R666, Sep. 2006, doi: 10.1088/0953-8984/18/41/R01.
- [223] J. W. Boley, E. L. White, and R. K. Kramer, “Mechanically Sintered Gallium–Indium Nanoparticles,” *Adv. Mater.*, vol. 27, no. 14, pp. 2355–2360, 2015, doi: 10.1002/adma.201404790.
- [224] M. Shafiei, F. Hoshyargar, N. Motta, and A. P. O’Mullane, “Utilizing p-type native oxide on liquid metal microdroplets for low temperature gas sensing,” *Mater. Des.*, vol. 122, pp. 288–295, May 2017, doi: 10.1016/j.matdes.2017.03.017.
- [225] S. Abbott, *Surfactant science: principles and practice*, Creative Commons BY-ND., vol. 1. 2016.
- [226] L. Tang *et al.*, “Printable Metal-Polymer Conductors for Highly Stretchable Bio-Devices,” *iScience*, vol. 4, pp. 302–311, Jun. 2018, doi: 10.1016/j.isci.2018.05.013.

- [227] Y. Zheng, Z. He, Y. Gao, and J. Liu, “Direct Desktop Printed-Circuits-on-Paper Flexible Electronics,” *Sci. Rep.*, vol. 3, no. 1, Art. no. 1, May 2013, doi: 10.1038/srep01786.
- [228] Y. Zheng, Z.-Z. He, J. Yang, and J. Liu, “Personal electronics printing via tapping mode composite liquid metal ink delivery and adhesion mechanism,” *Sci. Rep.*, vol. 4, no. 1, Art. no. 1, Apr. 2014, doi: 10.1038/srep04588.
- [229] Q. Xu, N. Oudalov, Q. Guo, H. M. Jaeger, and E. Brown, “Effect of oxidation on the mechanical properties of liquid gallium and eutectic gallium-indium,” *Phys. Fluids*, vol. 24, no. 6, p. 063101, Jun. 2012, doi: 10.1063/1.4724313.
- [230] M. G. Cho, Y. S. Park, S.-K. Seo, K.-W. Paik, and H. M. Lee, “Effect of Ag Addition on the Ripening Growth of Cu_6Sn_5 Grains at the Interface of Sn-xAg-0.5Cu/Cu During a Reflow,” *IEEE Trans. Compon. Packag. Manuf. Technol.*, vol. 1, no. 12, pp. 1939–1946, Dec. 2011, doi: 10.1109/TCPMT.2011.2160181.
- [231] I. Panchenko, K. Croes, I. De Wolf, J. De Messemaeker, E. Beyne, and K.-J. Wolter, “Degradation of Cu_6Sn_5 intermetallic compound by pore formation in solid–liquid interdiffusion Cu/Sn microbump interconnects,” *Microelectron. Eng.*, vol. 117, pp. 26–34, Apr. 2014, doi: 10.1016/j.mee.2013.12.003.
- [232] R. C. Hugo and R. G. Hoagland, “The kinetics of gallium penetration into aluminum grain boundaries—in situ TEM observations and atomistic models,” *Acta Mater.*, vol. 48, no. 8, pp. 1949–1957, May 2000, doi: 10.1016/S1359-6454(99)00463-2.
- [233] W. Ludwig, J.-Y. Buffière, S. Savelli, and P. Cloetens, “Study of the interaction of a short fatigue crack with grain boundaries in a cast Al alloy using X-ray microtomography,” *Acta Mater.*, vol. 51, no. 3, pp. 585–598, Feb. 2003, doi: 10.1016/S1359-6454(02)00320-8.
- [234] W. Ludwig, E. Pereiro-López, and D. Bellet, “In situ investigation of liquid Ga penetration in Al bicrystal grain boundaries: grain boundary wetting or liquid metal embrittlement?,” *Acta Mater.*, vol. 53, no. 1, pp. 151–162, Jan. 2005, doi: 10.1016/j.actamat.2004.09.012.
- [235] M. Rajagopalan, M. A. Bhatia, M. A. Tschopp, D. J. Srolovitz, and K. N. Solanki, “Atomic-scale analysis of liquid-gallium embrittlement of aluminum grain boundaries,” *Acta Mater.*, vol. 73, pp. 312–325, Jul. 2014, doi: 10.1016/j.actamat.2014.04.011.
- [236] H.-S. Nam and D. J. Srolovitz, “Molecular dynamics simulation of Ga penetration along Σ symmetric tilt grain boundaries in an Al bicrystal,” *Phys. Rev. B*, vol. 76, no. 18, p. 184114, Nov. 2007, doi: 10.1103/PhysRevB.76.184114.
- [237] H.-S. Nam and D. J. Srolovitz, “Effect of material properties on liquid metal embrittlement in the Al–Ga system,” *Acta Mater.*, vol. 57, no. 5, pp. 1546–1553, Mar. 2009, doi: 10.1016/j.actamat.2008.11.041.
- [238] J. E. Clayton, C. M. H. Chen, W. R. Cook, and F. A. Harrison, “Assembly technique for a fine-pitch, low-noise interface; Joining a CdZnTe pixel-array detector and custom VLSI chip with Au stud bumps and conductive epoxy,” in *2003 IEEE Nuclear Science Symposium. Conference Record (IEEE Cat. No.03CH37515)*, Oct. 2003, vol. 5, pp. 3513–3517 Vol.5, doi: 10.1109/NSSMIC.2003.1352668.
- [239] H. R. Kotadia, P. D. Howes, and S. H. Mannan, “A review: On the development of low melting temperature Pb-free solders,” *Microelectron. Reliab.*, vol. 54, no. 6, pp. 1253–1273, Jun. 2014, doi: 10.1016/j.microrel.2014.02.025.
- [240] J.-T. Wang, J. Wang, and J.-J. Han, “Fabrication of Advanced Particles and Particle-Based Materials Assisted by Droplet-Based Microfluidics,” *Small*, vol. 7, no. 13, pp. 1728–1754, 2011, doi: 10.1002/smll.201001913.

- [241] S. R. Quake and A. Scherer, “From Micro- to Nanofabrication with Soft Materials,” *Science*, vol. 290, no. 5496, pp. 1536–1540, Nov. 2000, doi: 10.1126/science.290.5496.1536.
- [242] J.-H. So, J. Thelen, A. Qusba, G. J. Hayes, G. Lazzi, and M. D. Dickey, “Reversibly Deformable and Mechanically Tunable Fluidic Antennas,” *Adv. Funct. Mater.*, vol. 19, no. 22, pp. 3632–3637, 2009, doi: 10.1002/adfm.200900604.
- [243] Y.-L. Park, C. Majidi, R. Kramer, P. Bérard, and R. J. Wood, “Hyperelastic pressure sensing with a liquid-embedded elastomer,” *J. Micromechanics Microengineering*, vol. 20, no. 12, p. 125029, Nov. 2010, doi: 10.1088/0960-1317/20/12/125029.
- [244] S. Cheng, A. Rydberg, K. Hjort, and Z. Wu, “Liquid metal stretchable unbalanced loop antenna,” *Appl. Phys. Lett.*, vol. 94, no. 14, p. 144103, Apr. 2009, doi: 10.1063/1.3114381.
- [245] H.-J. Koo, J.-H. So, M. D. Dickey, and O. D. Velev, “Towards All-Soft Matter Circuits: Prototypes of Quasi-Liquid Devices with Memristor Characteristics,” *Adv. Mater.*, vol. 23, no. 31, pp. 3559–3564, 2011, doi: 10.1002/adma.201101257.
- [246] R. Seemann, M. Brinkmann, T. Pfohl, and S. Herminghaus, “Droplet based microfluidics,” *Rep. Prog. Phys. Phys. Soc. G. B.*, vol. 75, no. 1, p. 016601, Jan. 2012, doi: 10.1088/0034-4885/75/1/016601.
- [247] Y. Xia and G. M. Whitesides, “Soft Lithography,” *Angew. Chem. Int. Ed.*, vol. 37, no. 5, pp. 550–575, 1998, doi: 10.1002/(SICI)1521-3773(19980316)37:5<550::AID-ANIE550>3.0.CO;2-G.
- [248] S. Satyanarayana, R. N. Karnik, and A. Majumdar, “Stamp-and-stick room-temperature bonding technique for microdevices,” *J. Microelectromechanical Syst.*, vol. 14, no. 2, pp. 392–399, Apr. 2005, doi: 10.1109/JMEMS.2004.839334.
- [249] M. A. Eddings, M. A. Johnson, and B. K. Gale, “Determining the optimal PDMS–PDMS bonding technique for microfluidic devices,” *J. Micromechanics Microengineering*, vol. 18, no. 6, p. 067001, Apr. 2008, doi: 10.1088/0960-1317/18/6/067001.
- [250] D. C. Duffy, J. C. McDonald, O. J. A. Schueller, and G. M. Whitesides, “Rapid Prototyping of Microfluidic Systems in Poly(dimethylsiloxane),” *Anal. Chem.*, vol. 70, no. 23, pp. 4974–4984, Dec. 1998, doi: 10.1021/ac980656z.
- [251] J. C. McDonald *et al.*, “Fabrication of microfluidic systems in poly(dimethylsiloxane),” *ELECTROPHORESIS*, vol. 21, no. 1, pp. 27–40, 2000, doi: 10.1002/(SICI)1522-2683(20000101)21:1<27::AID-ELPS27>3.0.CO;2-C.
- [252] A. D. Mendelsohn, D. A. Bernards, R. D. Lowe, and T. A. Desai, “Patterning of Mono- and Multi-layered Pancreatic β -cell Clusters,” *Langmuir ACS J. Surf. Colloids*, vol. 26, no. 12, pp. 9943–9949, Jun. 2010, doi: 10.1021/la1004424.
- [253] P. Zhu and L. Wang, “Passive and active droplet generation with microfluidics: a review,” *Lab. Chip*, vol. 17, no. 1, pp. 34–75, Dec. 2016, doi: 10.1039/C6LC01018K.
- [254] C.-X. Zhao and A. P. J. Middelberg, “Two-phase microfluidic flows,” *Chem. Eng. Sci.*, vol. 66, no. 7, pp. 1394–1411, Apr. 2011, doi: 10.1016/j.ces.2010.08.038.